АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXXIII

ВЫПУСК 4 АПРЕЛЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1959

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редакционная коллегия:

В. Я. АНОСОВ, К. В. АСТАХОВ, А. И. БРОДСКИЙ, Г. К. БОРЕСКОВ, Я. И. ГЕРАСИМОВ, С. В. ГОРБАЧЕВ, Г. С. ЖДАНОВ, Л. А. НИКОЛАЕВ, Н. Н. СЕМЕНОВ, А. Н. ТЕРЕНИН, А. Н. ФРУМКИН, К. В. ЧМУТОВ

Главный редактор Я. И. ГЕРАСИМОВ

Заместители главнаго редактора: С. В. ГОРБАЧЕВ, К. В. ЧМУТОВ

Отв. секретарь Л. А. НИКОЛАЕВ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 4

ОБ АМФОТЕРНОСТИ БЕНЗОЛЬНОГО КОЛЬЦА. I

Ф. Ф. Чешко

Бензольное кольцо является носителем свойств важнейших органических веществ. Обратимое межмолекулярное взаимодействие бензольного кольца определяется внешним полем. Обследовать его можно, в частности, посредством ионов водорода [1].

С этой целью мы исследовали бинарные системы бензол—хлористый водород и бензол — трихлорметан. С ними сравнивались бензольные бинарные системы, содержащие электронодонорные вещества: аммиак, диэтиловый эфир, диоксан *.

Экспериментальная часть

Межмолекулярное взаимодействие в бинарной системе бензол — хлористый водород изучено спектрографическим методом на спектрографе ИСП-22. Оптически чистый бензол был приготовлен в соответствии с его спектральной характеристикой [2, 3] обычным способом [2]. Хлористый водород получался действием оптически чистой серной кислоты на оптически чистый хлорид натрия.

Насыщение бензола хлористым водородом производилось двумя способами: 1) хлористый водород предварительно был пропущен сквозь осушительную систему стеклянная вата — серная кислота — стеклянная вата — хлористый кальций — стеклянная вата; 2) хлористый водород был пропущен только сквозь стеклянную вату. Для устранения опалесценции бинарной системы, возникающей при насыщении по второму способу, исследование производилось после трехчасового отстаивания. Скорость потока хлористого водорода была постоянной. Содержание хлористого водорода в бензоле определялось титрованием натриевой щелочью при взбалтывании пробы с постоянным количеством воды.

Изменения в спектре ультрафиолетового поглощения бензола под влиянием переменных количеств хлористого водорода, пропущенного сквозь осушительную систему, показаны на рис. 1. Они наблюдаются лишь у жидкого бензола (кривые *1—14*). Наибольший сдвиг поглощения в длинноволновую область $\Delta\lambda_{C_6H_6}$ составляет 950 Å и приходится на $\lg\varepsilon = \overline{2},2$ (кривая *8*). На спектр изооктанового раствора бензола хлористый водород не влияет (кривые *15*, *18*). Присоединения хлористого водорода к бензолу в принятых условиях не происходит. Об этом свидетельствует независимость ультрафиолетового спектра поглощения бинарной системы от времени экспозиции (кривые *15*, *17—19*) и нейтрализации смеси (кривые *16*, *20*).

Изменения в ультрафиолетовом спектре поглощения жидкого бензола под влиянием хлористого водорода, пропущенного только сквозь стеклянную вату, подобны рассмотренным, но значительнее их (рис. 2). Наибольший длинноволновый сдвиг поглощения $\Delta\lambda_{C_6H_6} = 1100$ Å приходится на $\lg\varepsilon = \overline{2},3$ (кривая *12*).

Скорость растворения в бензоле $\Delta M/\Delta t'$ хлористого водорода, пропущенного сквозь осушительную систему, больше, нежели пропущенного сквозь стеклянную вату (рис. 3). Через 600 сек. в обоих случаях наступает предел насыщения, который сохраняется и после пропускания хло-

* Эксперименты выполнены В. В. Бочаровой.

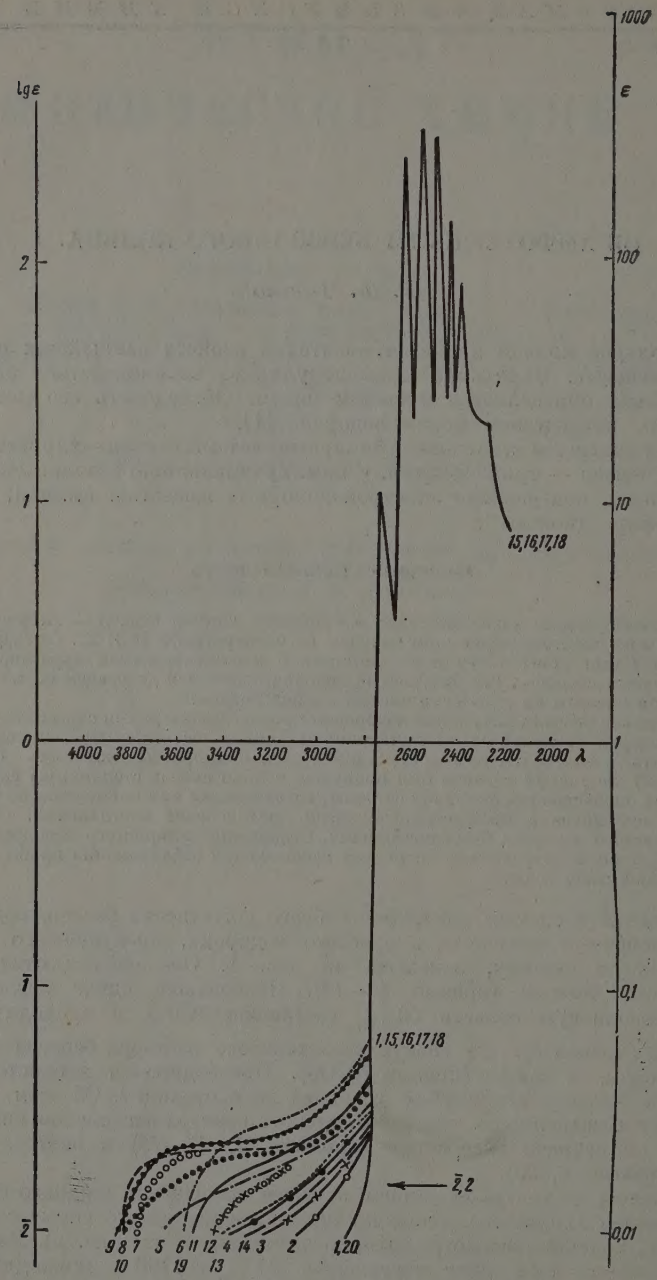


Рис. 1. *1* — C_6H_6; *2* — C_6H_6 + 0,0075 моля HCl; *3* — C_6H_6 + 0,0100 моля HCl; *4* — C_6H_6 + 0,0125 моля HCl; *5* — C_6H_6 + 0,0150 моля HCl; *6* — C_6H_6 + 0,017 моля HCl; *7* — C_6H_6 + 0,0187 моля HCl; *8* — C_6H_6 + 0,0200 моля HCl; *9* — C_6H_6 + + 0,0212 моля HCl; *10* — C_6H_6 + 0,0237 моля HCl; *11* — C_6H_6 + 0,0262 моля HC *12* — C_6H_6 + 0,0288 моля HCl; *13* — C_6H_6 + 0,350 моля HCl; *14* — C_6H_6 + 0,041 моля HCl; *15* — C_6H_6 + 0,0175 моля HCl в изооктане; *16* — C_6H_6 + 0,0175 моля HC в изооктане после нейтрализации; *17* — C_6H_6 + 0,0175 моля HCl в изооктане, облу ченный, через 21 сутки; *18* — C_6H_6 в изооктане; *19* — C_6H_6 + 0,0175 моля HCl, об лученный, через 21 сутки; *20* — C_6H_6 + 0,0175 моля HCl после нейтрализации

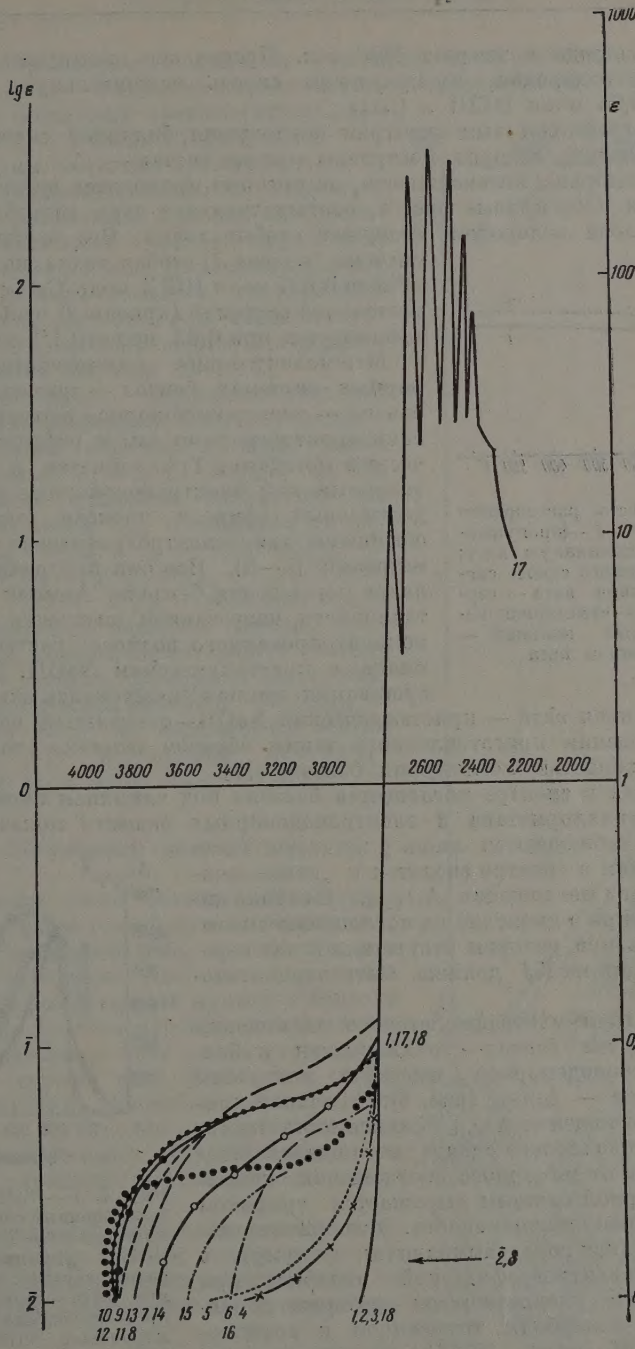


Рис. 2. *1* — C_6H_6; *2* — C_6H_6 + 0,0056 моля HCl; *3* — C_6H_6 + 0,0113 моля HCl; *4* — C_6H_6 + 0,0137 моля HCl; *5* — C_6H_6 + 0,0146 моля HCl; *6* — C_6H_6 + 0,0150 моля HCl; *7* — C_6H_6 + 0,0188 моля HCl; *8* — C_6H_6 + 0,0200 моля HCl; *9* — C_6H_6 + 0,0213 моля HCl; *10* — C_6H_6 + 0,0256 моля HCl; *11* — C_6H_6 + 0,0287 моля HCl; *12* — C_6H_6 + 0,0300 моля HCl; *13* — C_6H_6 + 0,0337 моля HCl; *14* — C_6H_6 + 0,0350 моля HCl; *15* — C_6H_6 + 0,0370 моля HCl; *16* — C_6H_6 + 0,0375 молч HCl; *17* — C_6H_6 в изооктане; *18* — C_6H_6 + 0,0300 моля HCl после нейтрализации

ристого водорода в течение 3600 сек. Предельное насыщение бензол хлористым водородом, пропущенным сквозь осушительную систем выше на 0,05 моля HCl/1 л C_6H_6.

По ультрафиолетовым спектрам поглощения бинарной системы бе зол — хлористый водород построены кривые состав — $\Delta_i\lambda_{C_6H_6}$ (рис. 4 За основу выбраны интенсивности, на которые приходятся четкие сдви поглощения. Обе кривые рис. 4, соответствующие двум способам нас щения бензола водородом, содержат особые точки. Без осушительно системы (кривая *1*) особая точка получает вблизи 0,027 моля HCl/1 моль C_6H_6; с ос шительной системой (кривая *2*) особая точ оказывается при 0,02 моля HCl/1 моль C_6H

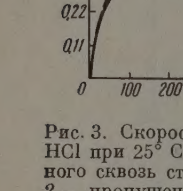


Рис. 3. Скорость растворения HCl при 25° С: *1* — пропущенного сквозь стеклянную вату; *2* — пропущенного сквозь систему: стеклянная вата — серная кислота — стеклянная вата — хлористый кальций — стеклянная вата

Межмолекулярное взаимодействие в би нарных системах бензол — трихлорметан бензол — электронодонорное вещество изу чены спектрографическим и рефрактометри ческим методами. Трихлорметан и исполь зованные как электронодонорные веществ диэтиловый эфир и диоксан очищалис обычными для спектрографических целе методами [4—6]. Все они прозрачны в об ласти поглощения бензола. Аммиак приго тавливался нагреванием оптически чисто концентрированного водного раствора ам миака с кристаллическим NaOH. Для вы сушивания аммиак пропускался сквозь сис тему стеклянная вата — кристаллический NaOH—стеклянная вата. По лоса поглощения приготовленного таким образом аммиака находитс далеко за областью поглощения бензола [7].

Изменения в спектре поглощения бензола под влиянием переменны количеств трихлорметана и электронодонорных веществ показаны в рис. 5. Они наблюдаются лишь у жидкого бензола. Изменения в спектре сводятся к длинноволновому сдвигу поглощения $\Delta_i\lambda_{C_6H_6}$. Влияние диэтилового эфира и диоксана на поглощение сказывается лишь при условии отсутствия в них перекисей (реакция на KJ должна быть отрицательной).

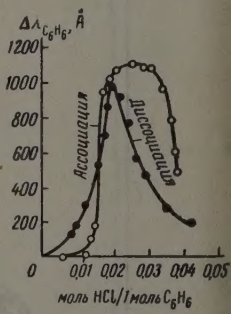


Рис. 4. *1* — C_6H_6+HCl пропущенный сквозь сте клянную вату; *2* — C_6H_6+HCl, пропущенный сквозь систему: стеклян ная вата — серная кис лота — стеклянная вата — хлористый кальций — стеклянная вата, темпе ратура 25° С

По спектрам ультрафиолетового поглощения бинарных систем бензол — трихлорметан и бензол — электронодонорное вещество построены кривые состав — $\Delta_i\lambda_{C_6H_6}$ (рис. 6). За основу принят сдвиг поглощения $\Delta\lambda_{C_6H_6}$. Зависимость величины длинноволнового сдвига поглощения жидкого бензола от молярного соотношения компонентов бинарной системы выражается графиком обратной пропорциональности. Экспериментальные данные (исключая аммиачную систему), в пределах спектрографической ошибки, при $10^{-3} \leqslant M \leqslant 10^{-1}$, удовлетворяют уравнению равносторонней гиперболы, отнесенной к асимптотам: $\Delta_i\lambda_{C_6H_6}M = \text{const}$. Для семейства гиперболических кривых (рис. 6) сохраняется порядок постоянной величины.

Показатели преломления n определены рефрактометром Пульфриха Для рефрактометрической характеристики электронодонорного воздей ствия на бензол использован диоксан как более эффективный.

Результаты рефрактометрического исследования бинарных систе

ензол — трихлорметан и бензол — диоксан представлены на рис. 7. ривые состав — показатель преломления n содержат особые точки, относя-
щиеся к молярным соотношениям C_6H_6: $HCCl_3 = 1:1$ и $C_6H_6:(CH_2)_4O_2=2:1$.

Особыми точками кривых состав — войство (изломами) являются точки пере-ечения различных кривых, изобража-ющих зависимости свойства химической истемы от ее состава. Положение излома ривой состав — свойство относительно оординаты состава точно соответствует оставу недиссоциированного соединения омпонентов системы [8—10].

Особая точка рефрактометрической ривой, характеризующей систему бензол — рихлорметан, образована пересечением вух прямых $n_i = \operatorname{tg}\alpha_i \cdot M_{C_6H_6} + n_{0i}$. Они азличаются угловыми коэффициентами $\operatorname{tg}\alpha_i$ и отрезком n_{0i}, отсекаемым на оси: $_1 = \operatorname{tg}\alpha_1 \cdot M_{C_6H_6} + n_{01} = 0{,}0578 M_{C_6H_6} + 1{,}4456$; $n_2 = \operatorname{tg}\alpha_2 \cdot M_{C_6H_6} + n_{02} = 0{,}0490 M_{C_6H_6} + 1{,}4500$; $M_{C_6H_6}$ — молярное содер-кание бензола в бинарной системе. Осо-ая точка, которая характеризует систему ензол — диоксан, образована пересечени-м параболической кривой $n'^2 = 2pM_{C_6H_6} = 0{,}0004\ M_{C_6H_6}$ (с вершиной в $n = 1{,}45$; $M_{C_6H_6} = 0{,}62$) и прямой $n_3 = \operatorname{tg}\alpha_3 \cdot M_{C_6H_6} + n_{03} = 0{,}078\, M_{C_6H_6} + 1{,}421$.

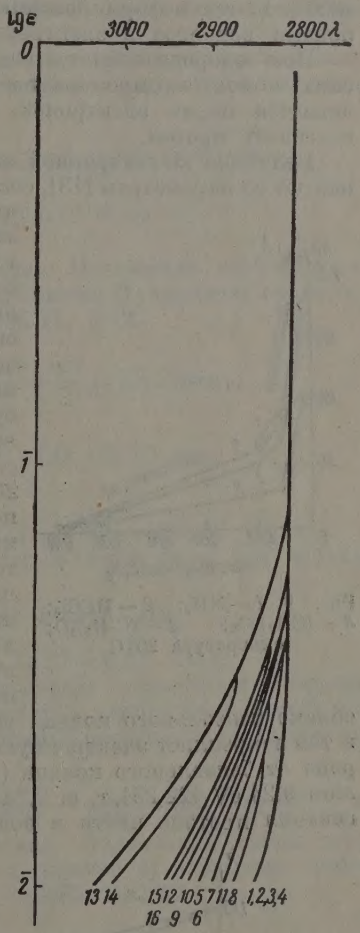


Рис. 5. *1* — C_6H_6; *2* — C_6H_6 + 0,1 моля HCl; *3* — C_6H_6 + 0,1 моля $(CH_2)_4O_2$; *4* — C_6H_6 + 0,1 моля $(C_2H_5)_2O$; *5* — C_6H_6 + 0,02 моля NH_3; *6* — C_6H_6 + 0,02 моля $CHCl_3$; *7* — C_6H_6 + 0,02 моля $(CH_2)_4O_2$; *8* — C_6H_6 + 0,02 моля $(C_2H_5)_2O$; *9* — C_6H_6 + 0,01 моля HCl; *10* — C_6H_6 + 0,01 моля $(CH_2)_4O_2$; *11* — C_6H_6 + 0,01 моля $(C_2H_5)_2O$; *12* — C_6H_6 + 0,01 моля NH_3; *13* — C_6H_6 + +0,001 моля $HCCl_3$; *14* — C_6H_6 + 0,001 моля $(CH_2)_4O_2$; *15* — C_6H_6 + 0,001 моля $(C_2H_5)_2O$; *16* — C_6H_6 + 0,001 моля NH_3

Обсуждение результатов

Внешнее поле бензольного кольца, определяющее его обратимое межмолекулярное взаимодействие, не согласуется с формулой Кекуле. Двойные ковалентные связи не свойственны молекуле бензола [11, 12]. Ее π-электроны полностью делокализованы в поле шести углеродных ядер и играют роль электронов сверхпроводимости, наподобие подвижных валентных электронов в металлических проводниках [13, 14]. Частично они имеют характер нековалентных электронов.

Обследование внешнего поля бензольной молекулы ионами водорода сводится к их поляризующему воздействию на замкнутый π-электронный ток сверхпроводимости.

Поляризация бензольного сверхпроводника обусловлена только π-электронами. Поляризация бензольной молекулы — функция π-электронного кольцевого тока; химические σ-связи не поляризуются [14, 16]. Внутримолекулярное взаимодействие бензольного кольца с электроноакцепторными и с электронодонорными функциональными группами показывает, что в нем возможны приток и потеря

электронов. Этим бензольное кольцо уподобляется элементарной ячей металлического кристалла.

Межмолекулярное взаимодействие в исследованных бинарных сист мах сводится к формированию электронной системы бензольного коль ионами водорода и электронодонорными веществами.

Ион водорода является элементарной частицей. Поэтому без кулоно ских помех он проникает в электронное облако. Его связь не огран чивается парой электронов. Всякое скопление электронов в молеку втягивает протон.

Величина π-электронной плотности бензольной молекулы, рассчита ная по ее параметрам [13], составляет $4 \cdot 10^{23} см^{-1}$ и имеет тот же порядо что и металлический кристалл [17]. В ф зическом смысле растворение водорода в м таллах [18] и взаимодействие протона с бе зольным кольцом подобны. В обоих случая явление сводится к втягиванию прото скоплением электронов. Таков же и физ ческий смысл водородной связи: π-электр ны бензольного кольца могут образовать сл бую межмолекулярную ковалентную связ если энергия смещения электрона компе сируется энергией втягивания протона [1 20]. Происходит частичная ионизация ко понентов, так как часть заряда π-электр на бензольного кольца переходит на пр тон. Возникает межмолекулярный дипол ный момент и электростатическое притяж ние компонентов [21]. Возмущающее вли ние протона нарушает симметрическое ра пределение электронной плотности в бензол ном кольце. Внедрение протона в электронн облако бензольного кольца усиливает его общий положительный заря и тем закрепляет электронную систему кольца. Работа смещения π-элек рона от бензольного кольца (наименьший потенциал ионизации) соста ляет 9,24 eV [22,23], т. е. $9{,}24 \cdot 23{,}063 = 213{,}1$ *ккал* [24]. Энергия же вт гивания протона почти в полтора раза больше $H^+ + e^- = 312$ *ккал* [25

Рис. 6. *1* — NH_3; *2* — $HCCl_3$; *3* — $(CH_2)_4O_2$; *4* — $(C_2H_5)_2O$; температура 20° С

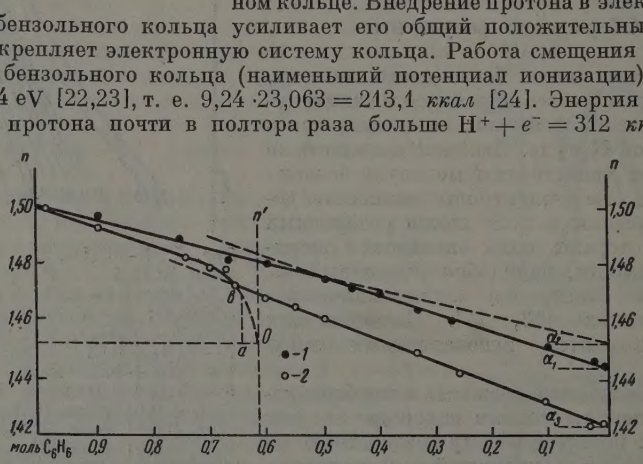


Рис. 7. *1* — $HCCl_3$; *2* — $(CH_2)_4O_2$; $0a$ — 0,02; $ab = 0{,}02 = \sqrt{2p}$; $n = n + 1{,}45$; температура 20°С

К межмолекулярному взаимодействию очень чувствителен спект ультрафиолетового поглощения. Спектры исследованных бинарных си стем в конденсированной (жидкой) фазе содержат размытую малоинте сивную длинноволновую полосу (рис. 1, 2, 5). Она имеет универсальны характер длинноволновых полос поглощения молекулярных соединений

Энергетическое выражение ее наибольшего длинноволнового сдвига может служить мерой межмолекулярного взаимодействия в конденсированной (жидкой) фазе бинарной системы. Значение величины длинноволнового сдвига поглощения зависит от исходного состояния хлористого водорода.

В молекуле осушенного хлористого водорода протон связан ковалентно. Энергия воздействия на бензол осушенного хлористого водорода (рис. 1, 3) [12, 28]:

$$\Delta E = ch\left(\frac{1}{\lambda_{C_6H_6}} - \frac{1}{\lambda_{\text{бин. сист}}}\right) = 2{,}9977 \cdot 10^{10} \cdot 6{,}62377 \cdot 10^{-27} \cdot 10^{8} \times$$
$$\times \left(\frac{1}{2820} - \frac{1}{3770}\right) = 17{,}71 \cdot 10^{-13} \text{ эрг}$$

на поглощающее молекулярное соединение. Положение особой точки относительно координаты состава (рис. 4, кривая *2*) указывает соотношение компонентов в этом соединении $50\ C_6H_6 \cdot HCl$.

На 1 моль

$$\Delta E = \frac{17{,}71 \cdot 10^{-13} \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-3} \cdot 6{,}0228 \cdot 10^{23}}{4{,}18} = 25{,}52\ \textit{ккал}.$$

Следовательно,

$$50C_6H_6 + HCl \rightarrow 50C_6H_6 \cdot H^+ + Cl^- + 25{,}52\ \textit{ккал}.$$

Согласно закону сохранения энергии:

$HCl \rightarrow H^+ + Cl^- - 323$ *ккал* [25]; $50C_6H_6 + H^+ \rightarrow 50C_6H_6 \cdot H^+ + Q$. Теплотой смешения пренебрегаем, так как значение ее на два порядка ниже [27]. Отсюда:

$$25{,}52 = Q - 323;\ Q = 348{,}52\ \textit{ккал}/50C_6H_6.$$

На бензольное кольцо приходится $348{,}52/50 = 6{,}97$ *ккал*.

Молекулы неосушенного хлористого водорода ионизованы вследствие гидратации. Это ухудшает его растворимость в неполярном ($\mu = 0$) бензоле (рис. 3). Энергия воздействия на бензол неосушенного хлористого водорода (рис. 2, 3) [12,28]:

$$\Delta E = 2{,}9977 \cdot 10^{10} \cdot 6{,}62377 \cdot 10^{-27} \cdot 10^{8} \left(\frac{1}{2820} - \frac{1}{3900}\right) = 19{,}499 \cdot 10^{-13} \text{ эрг}$$

на поглощающее молекулярное соединение. Положение особой точки относительно координаты состава (рис. 4, кривая *2*) указывает соотношение компонентов в этом соединении $36C_6H_6 \cdot H_3O^+Cl^-$.

На 1 моль

$$\Delta E = \frac{19{,}499 \cdot 10^{-13} \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-3} \cdot 6{,}0228 \cdot 10^{23}}{4{,}18} = 27{,}907\ \textit{ккал}.$$

Следовательно, $36C_6H_6 + H_3O^+Cl^- \rightarrow 36C_6H_6 \cdot H^+ + H_2O + Cl^- + 27{,}907$ *ккал*. Согласно закону сохранения энергии: $H_3O^+ \rightarrow H^+ + H_2O - 262$ *ккал* [25]; $36C_6H_6 + H^+ \rightarrow 36C_6H_6 \cdot H^+ + Q$. Гидратация аниона хлора в условиях эксперимента не влияет на энергетический баланс исследуемого процесса. Отсюда $27{,}907 = Q - 262$; $Q = 289{,}907$ *ккал*/$36C_6H_6$. На бензольное кольцо приходится $289{,}907/36 = 8{,}05$ *ккал*, т. е. величина, соизмеримая с опытом в пределах экспериментальной ошибки.

Энергия межмолекулярного взаимодействия протонов с бензольными кольцами соизмерима с энергией водородной связи (5—10 *ккал*). Это соответствует физическому смыслу взаимодействия протона с бензольным кольцом. Образование водородной связи свидетельствует о виртуальной ионизации. В бензольной бинарной системе, диэлектрическая проницаемость которой мала ($D = 2{,}29$), межмолекулярное взаимодействие не развивается в актуальную ионизацию, а осуществляется посредством водородной связи [30].

Ионизация гидратированного хлористого водорода увеличивает длин новолновый сдвиг малоинтенсивной полосы поглощения бензола в кон денсированной (жидкой) фазе на 150 Å (рис. 4). В ионе H_3O^+ каждая связ О—Н приблизительно на $^1/_3$ является ионной. Протон ОН-группы испы тывает магнитное экранирование электронными оболочками. Постоян ная экранирования для конденсированной (жидкой) фазы, т. е. в усло виях частых соударений молекул, усреднена и представляет собой скаляр Соударения изменяют соостояние молекулы [31—33]. Гидратация увели чивает дипольный момент связи протона: у О—Н $\mu=1{,}51\cdot10^{-18}$ *CGSE* [29], у Cl—H $\mu=1{,}03\cdot10^{-18}$ *CGSE* [26]. Поэтому образование водородной связи облегчается.

Энергетическую оценку разницы состояний идеализированных диполей можно произвести по формуле Кирквуда [34]

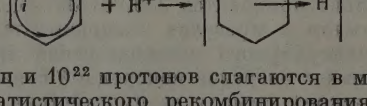
$$\Delta F=\frac{\mu^2(D-1)}{r^3(2D+1)}.$$

Значение величин: $r_{Cl-H}=1{,}28$ Å; $r_{O-H}=0{,}96$ Å; $D=2{,}29$ [12, 14]. Следовательно, $\Delta F_{Cl-H}=0{,}115\cdot10^{-12}$ *CGSE*; $\Delta F_{O-H}=0{,}594\cdot10^{-12}$ *CGSE*. Гидратированный хлористый водород обеспечивает большее изменение свободной энергии ΔF системы. Его межмолекулярное воздействие на бензол значительнее. Гидроксониевый протон интенсивнее изменяет состояние и спектральную характеристику бензольного кольца.

Оба молекулярных соединения бензола с хлористым водородом, обнаруженные в конденсированной (жидкой) фазе ($50C_6H_6\cdot HCl$ и $36C_6H_6\cdot H_3O^+Cl^-$), являются статистическими системами. В граммоле каждого из них число молекул хлористого водорода относится к числу молекул бензола, как $10^{22}:10^{23}$. Существование молекулярных соединений ограничивает свободу движения молекул бензола. Бензольные молекулы ориентируются вокруг зарождающихся ионов водорода, вследствие мощного межмолекулярного взаимодействия, посредством водородных связей. Молекулы хлористого водорода пребывают в состоянии виртуальной ионизации параллельно сольватации зарождающегося иона водорода бензольными молекулами [35]. Бензольное кольцо способствует протонизации водорода.

Для понимания электронно-ионного механизма образования таких молекулярных соединений полезны идеи, выраженные Рилем и А. Н. Терениным, о миграции энергии и заряда в молекулярной системе [36—40].

Существование и устойчивость молекулярных соединений $50C_6H_6\cdot HCl$ и $36C_6H_6\cdot H_3O^+Cl^-$ можно объяснить протонным механизмом миграции энергии и заряда. Миграция обусловлена тепловым движением и силовыми полями бензольных колец. Энергия водородной связи, сообщенная молекулярному соединению, переносится без рассеивания среди бензольных колец посредством протона. При этом непрерывно происходит статистическое координирование протона с каждым бензольным кольцом молекулярного соединения посредством π-электронов [41—43]:



10^{23} бензольных колец и 10^{22} протонов слагаются в молекулярное соединение вследствие статистического рекомбинирования.

Ассоциация молекул бензола и хлористого водорода явно зависит от диэлектрической проницаемости бинарной системы бензол — хлористый водород. В избытке хлористого водорода ($D=4{,}6$), увеличивающего диэлектрическую проницаемость системы, молекулярные соединения диссоциируют, и их влияние на спектр поглощения ослабевает

(рис. 4). Избыток гидратированного хлористого водорода оказывает большое диссоциирующее влияние ($D_{H_2O} = 80$). Поэтому и предел насыщения (рис. 4), и скорость растворения в бензоле (рис. 3) у него меньше.

В исходном состоянии трихлорметана внутримолекулярные факторы [44] уменьшают прочность связи водорода с углеродом:

$$E_{C-H} \text{ в } CH_4 \ 102 \ ккал; \quad \text{в } HCCl_3 \ 90 \ ккал \ [24];$$
$$\nu_{C-H} \text{ в } CH_4 \ 2914 \ см^{-1}; \quad \text{в } HCCl_3 \ 3020 \ см^{-1} \ [44, 45].$$

Бензольное кольцо способствует протонизации водорода трихлорметана. Энергия межмолекулярного воздействия трихлорметана на бензол (рис. 5, рис. 6, кривая *2*) [12, 28]:

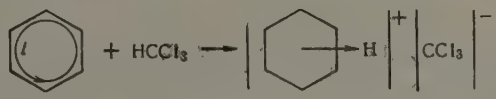
$$\Delta E = 2{,}9977 \cdot 10^{10} \cdot 6{,}62377 \cdot 10^{-27} \cdot 10^{8} \left(\frac{1}{2820} - \frac{1}{3030}\right) = 4{,}7788 \cdot 10^{-13} \text{ эрг}$$

на поглощающее молекулярное соединение.

На 1 моль

$$\Delta E = \frac{4{,}7788 \cdot 10^{-13} \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-3} \cdot 6{,}0228 \cdot 10^{23}}{4{,}18} = 6{,}886 \ ккал.$$

Положение особой точки относительно координаты состава (рис. 7) указывает соотношение компонентов в этом соединении $C_6H_6 \cdot HCCl_3$. Зарождающиеся ионы водорода в бинарной системе бензол — трихлорметан сольватированы только эквивалентным количеством бензольных молекул. Обусловлено это, возможно, менее полной протонизацией водорода трихлорметана, сравнительно с хлористым водородом. Энергия межмолекулярного взаимодействия протона трихлорметана с бензольным кольцом соизмерима с энергией водородной связи (5—10 *ккал*). Энергетической характеристике взаимодействия соответствует его физический смысл — координирование протона с бензольным кольцом:



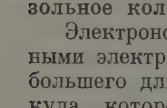
Степень ассоциации молекул бензола и трихлорметана находится в обратной зависимости от диэлектрической проницаемости бинарной системы бензол — трихлорметан. В избытке трихлорметана ($D = 5{,}05$), увеличивающего диэлектрическую проницаемость системы, молекулярное соединение диссоциирует, и его влияние на спектр поглощения низводится к нулю (рис. 6, кривая *2*).

В бинарных системах бензол — хлористый водород и бензол — трихлорметан межмолекулярное взаимодействие сводится к присоединению протона бензольным кольцом. π-Электроны бензольного кольца уподобляются нековалентным электронам ассоциатов водородной связи. Хлористый водород и трихлорметан, водород которых принимает участие в образовании водородной связи, следует считать кислотами [30, 46, 47]. Бензольное кольцо, образующее с ними, в определенных стехиометрических соотношениях, химические соединения, логично признать основанием. С таким мнением согласуются данные по константе ионизации бензола [48—50]. Основность бензольного кольца, обусловленная его металлоподобностью, проявляется лишь при воздействии кислотных веществ. По удачному определению А. И. Шатенштейна, бензол — потенциальное основание [30]. Координирование протона с бензольным кольцом напоминает ониевую координацию. Виртуальный «бензониевый» ион $C_6H^+_7$ можно полагать частным случаем ониевого иона. Соединение бензола и хлористо-

го водорода $C_6H_7^{+}Cl^{-}$, которое, возможно, складывается в процессе рекомбинации, можно полагать частным случаем ониевой соли и именовать «бензоний-хлоридом».

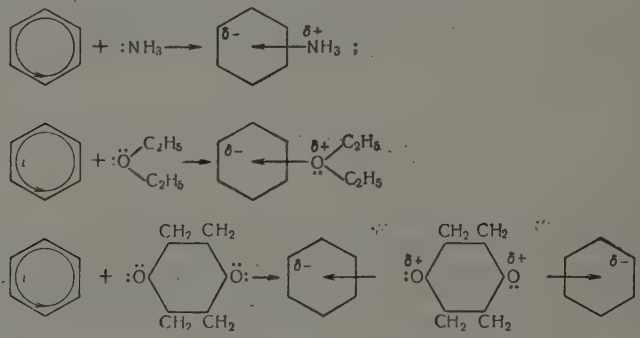
Под действием протона бензольное кольцо испытывает потерю электронов; электронодонорные реагенты создают приток электронов в бензольное кольцо.

Электронодонорное воздействие зависит от числа атомов с нековалентными электронами в молекуле реагента. Мерой его служит величина наибольшего длинноволнового сдвига поглощения (рис. 5, 6). Диоксан, молекула которого содержит два атома с нековалентными электронами



:, оказывает самое сильное электронодонорное воздействие (рис. 6, кривая *3*), энергетическая характеристика $\Delta E_{(CH_2)_4O_2} = N\nu h\left(\frac{1}{\lambda_{C_6H_6}} - \frac{1}{\lambda_{бин.сист}}\right) = 15{,}11$ *ккал/моль* [12, 28]. Диэтиловый эфир и аммиак, молекулы которых содержат по одному атому с нековалентными электронами $:NH_3$, $:\ddot{O}(C_2H_5)_2$, воздействуют одинаково и слабее диоксана (рис. 6, кривые *1*, *4*); энергетическая характеристика, соответственно $\Delta E_{NH_3} = 3{,}43$ *ккал/моль* и $\Delta E_{(C_2H_5)_2O} = 3{,}43$ *ккал/моль*. При образовании перекиси нековалентные электроны связываются π-электронами молекулярного кислорода в основном состоянии $^3\Sigma_g^-$. Перекиси [51—53] лишают диоксан и диэтиловый эфир электронодонорного воздействия на бензольное кольцо.

Металлоподобность позволяет бензольному кольцу принять приток электронов от электронодонорного реагента:



Такая схема согласуется с химической диаграммой состав — показатель преломления бензольной бинарной системы, содержащей наиболее сильный электронодонор—диоксан (рис. 7). Металлоподобность придает бензольному кольцу координационную ненасыщенность. Во взаимодействии с электронодонорными веществами бензольное кольцо уподобляется апротонной кислоте, содержащей координационно ненасыщенный атом. Бензольное кольцо, образующее с электронодонором в определенном стехиометрическом соотношении химическое соединение (рис. 7), логично признать апротонной кислотой. Бензол — потенциальная кислота [30].

Степень ассоциации молекул бензола с электронодонором находится в обратной зависимости от диэлектрической проницаемости бинарной системы. В избытке электронодонора (D_{NH_3}=15,5; $D_{(C_2H_5)_2O}$ =4,33; диоксановый эффект), увеличивающего диэлектрическую проницаемость, молекулярные соединения диссоциируют, и их влияние на спектр поглощения низводится к нулю (рис. 6, кривые *1*, *3*, *4*).

Амфотерность и миграция энергии и заряда являются факторами образования молекулярных соединений бензола. Миграции энергии и заряда благоприятствует упорядоченная взаимная ориентация молекул бензола в конденсированной (жидкой) фазе, сохраняющаяся и в бинарных системах [54, 55]. Упорядоченность — следствие металлоподобности бензольного кольца.

Амфотерность бензольного кольца ярко проявляется при дейтерообмене [56].

Выводы

1. Спектрографическим и рефрактометрическим методами обнаружены молекулярные соединения: $50C_6H_6 \cdot HCl$, $36C_6H_6 \cdot H_3O^+Cl^-$, $C_6H_6 \cdot HCCl_3$, $2C_6H_6 \cdot (CH_2)_4O_2$.

2. Образование молекулярных соединений бензола объяснено проявлением амфотерных свойств бензольного кольца.

Харьковский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступила 3.VI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Хертель, Задачи и цели физико-химического исследования в органической химии, ОНТИ, Ленинград, 1937, стр. 14.
2. Ф. Ф. Чешко, Ж. физ. химии, 27, 157, 1953.
3. V. Hammond, W. Price, J. Teegen, A. Walsh, Disc. Faraday Soc., № 9, 54, 1950.
4. Дж. Гаррисон, Р. Лорд, Дж. Лоффбуров, Практическая спектроскопия, ИИЛ, Москва, 1950, стр. 443.
5. В. Чулановский, Введение в молекулярный спектральный анализ, Техтеоретиздат, Москва — Ленинград, 1951, стр. 342.
6. А. Вайсбергер, Физические методы органической химии, ИИЛ, Москва, 1955, 4, стр. 59.
7. E. Tannenbaum, E. Coffin, A. Harrison, J. Chem. Phys., 21, 311, 1953.
8. Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ, Изд-во АН СССР, Москва, 1940, стр. 191.
9. А. В. Сторонкин, Ж. физ. химии, 30, 206, 1956.
10. Б. В. Иоффе, Руководство по рефрактометрии для химиков, Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1956, стр. 118—123.
11. Состояние теории химического строения в органической химии, Изд-во АН СССР, Москва, 1954, стр. 38.
12. В. Горди, В. Смит, Р. Трамбаруло, Радиоспектроскопия, ИИЛ, Москва, 1955, стр. 321, 323, 353.
13. В. Л. Левшин, Фотолюминесценция жидких и твердых тел, Техтеоретиздат, Москва — Ленинград, 1951, стр. 193, 194, 231.
14. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, Изд-во АН СССР, Москва — Ленинград, 1955, стр. 186, 226, 230, 296, 343.
15. J. Schuyer, L. Blom, D. Krevelen, Trans. Faraday Soc., 49, 1391, 1953.
16. C. Le Fèvre, R. Le Fèvre, J. Chem. Soc., 1954, 1577.
17. И. Е. Тамм, Основы теории электричества; Техтеоретиздат, Москва, 1954, стр. 199.
18. М. Славинский, Физико-химические свойства элементов, Металлургиздат, Москва, 1952, стр. 26.
19. А. Н. Теренин, Успехи химии, 24, 137, 1955.
20. R. Mulliken, J. Amer. Chem. Soc., 74, 811, 1952.
21. L. Andrews, R. Keefer, J. Amer. Chem. Soc., 71, 3644, 1949; 72, 3113, 1950; 74, 640, 1952.
22. W. Price, Chem. Rev., 41, 257, 1947.
23. D. Craig, Disc. Faraday Soc., № 9, 8, 1950.
24. Т. Коттрелл, Прочность химических связей, ИИЛ, Москва, 1956, стр. 7, 143, 180, 189.
25. Л. В. Писаржевский, Электрон в химии, Изд-во АН УССР, Киев, 1956, стр. 103, 108.
26. M. Dewar, The Electronic Theory of Organic Chemistry, Oxford, 1950, стр. 30, 37.
27. M. Tamers, J. Amer. Chem. Soc., 74, 3375, 1952.
28. В. Росси, Частицы больших энергий, ИИЛ, Москва, 1955, стр. 608.
28. H. Pritchard, H. Skeenner, Chem. Rev., 55, 759, 1955.
29. А. И. Шатенштейн, Успехи химии, 24, 377, 1955.

31. Э. Сегре, Экспериментальная ядерная физика, ИИЛ, Москва, 1955, 1, 383, 391.
32. N. Ramsay, Phys. Rev., 83, 540, 1951; 86, 243, 1952.
33. H. Gutovsky, A. Saika, J. Chem. Phys. 21, 1688, 1953.
34. J. Kirkwood, J. Chem. Phys., 2, 351, 1934.
35. R. Pearson, J. Chem. Phys., 20, 1478, 1952.
36. Н. Риль, Ж. физ. химии, 29, 959, 1152, 1372, 1537, 1955.
37. N. Riehl, Ann. phys., (5), 29, 636, 1937.
38. N. Riehl, Naturwiss., 29, 601, 1940.
39. Н. Риль, Успехи физ. наук, 35, 186, 1948.
40. А. Н. Теренин, Успехи физ. наук, 43, 347, 1951.
41. H. Brown, J. Brady, J. Amer. Chem. Soc., 74, 3570, 1952.
42. L. Andrews, Chem. Rev., 54, 715, 732, 738, 1954.
43. А. В. Киселев, Успехи химии, 25, 705, 1956.
44. М. В. Волькенштейн, М. Ельяшевич, Б. Степанов, Колебания молекул, Техтеоретиздат, Москва—Ленинград, 1949, 1, 376, 1949, 2, 159.
45. Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИИЛ, Москва, 1949, стр. 330, 340.
46. W. Gordy, J. Amer. Chem. Soc., 60, 605, 1938; J. Chem. Phys., 7, 163, 1939.
47. J. Kolthoff, Industr. and Engng Chem., New. Ed., 27, 835, 1949.
48. А. И. Шатенштейн, Теории кислот и оснований, Госхимиздат, Москва — Ленинград, 1949, стр. 129.
49. А. Петров, Синтез и изомерные превращения алифатических углеводородов, Изд-во АН СССР, Москва — Ленинград, 1947, стр. 52.
50. A. Morton, Chem. Rev., 35, 1, 1944.
51. A. Robertson, Nature, 162, 153, 1948.
52. Л. Физер, М. Физер, Органическая химия, ИИЛ, Москва, 1949, стр. 129.
53. R. Fuson, Advanced Organic Chemistry, New York — London; 1951, стр. 218.
54. В. Данилов, Строение и кристаллизация жидкостей, Изд-во АН УССР, Киев, 1956, стр. 74, 94, 96, 99.
55. H. Ward, J. Chem. Phys., 2, 153, 1934.
56. А. И. Шатенштейн, Е. А. Израилевич, Ж. физ. химии, 28, 3, 1954; А. И. Шатенштейн, К. Жданова, Л. Виноградов, В. Р. Калиначенко, Докл. АН СССР, 102, 779, 1955.

ON THE AMPHOTERIC PROPERTIES OF THE BENZENE RING. I

F. F. Cheshko (Kharkov)

Summary

The molecular compounds 50 $C_6H_6 \cdot HCl$, 36 $C_6H_6 \cdot H_3O^+Cl^-$, $C_6H_6 \cdot HCCl_3$, and $2C_6H_6 \cdot (CH_2)_4O_2$ have been revealed by spectrographic and refractometric methods. The formation of molecular compounds has served to explain the manifestation of amphoteric properties in the benzene ring. A proton mechanism has been proposed for the migration of energy and charge in the condensed (liquid) phase of binary systems. An estimation has been made of the energy of intermolecular interaction.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIII 1959 № 4

ИЗУЧЕНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

В. И. Алексеенко и И. У. Мишустин

Вопрос о совместимости (взаимной растворимости) полимеров имеет большое значение для развития теории растворов.

Важное значение имеет, в частности, изучение взаимной растворимости трех компонентов смесей полимеров как с теоретической, так и практической точек зрения.

Процесс растворения высокомолекулярного вещества в низкомолекулярной жидкости связан с аномально большим увеличением энтропии вследствие большой величины анизодиаметричности и гибкости молекул полимера.

Г. Л. Слонимский и Г. В. Струминский [1] указывают, что при растворении полимера в полимере смешиваемые молекулы по своей форме, размеру и гибкости обычно мало отличаются друг от друга, и поэтому молярное изменение энтропии при их смешении должно быть близким к идеальному. Изменение энтропии, отнесенное к единице веса совмещаемых полимеров, должно быть весьма малым из-за их большого молекулярного веса.

Изменение теплосодержания системы, отнесенное к такому же количеству смеси, в случае полимеров с гибкими цепными молекулами должно мало отличаться от изменения теплосодержания при смешении двух низкомолекулярных жидкостей того же состава и строения, так как в единице веса веществ в обоих случаях будет содержаться одно и то же количество групп, между которыми действуют молекулярные силы.

Взаимное растворение полимеров определяется, главным образом, изменением теплосодержания системы, полимеры будут растворяться друг в друге в случае положительного теплового эффекта смешения. Изучением совместимости полимеров занимался ряд исследователей [2—5].

Взаимное растворение полимеров может происходить в том случае, если величина сил межмолекулярного взаимодействия в совмещенных полимерах $E_{АБ}$ выше, чем в отдельно взятых исходных полимерах:

$$E_{АБ} > E_{АА} \quad \text{или} \quad > E_{ББ}. \tag{1}$$

Величина межмолекулярного взаимодействия зависит не только от полярности, но и от расстояния между молекулами, а также от плотности упаковки молекул полимеров.

В ряде наших работ [6—9], а также других авторов [10, 11] были изучены двухкомпонентные совмещенные смеси полимеров. В этих работах были рассмотрены условия совместимости полимеров.

Одним из решающих факторов в механизме процесса совместимости полимеров являются, по нашему мнению, полярные свойства полимеров и пространственная структура их молекул. Это подтверждается не только исследованиями физико-механических свойств ряда совмещенных двойных смесей, но и данными, полученными В. И. Алексеенко и Б. В. Штарх [12] при изучении инфракрасных спектров поглощения различных совмещенных двойных смесей.

Таким образом следует полагать, что в основе совместимости полярных полимеров находятся термодинамические факторы, а механизм процесса совместимости заключается в электростатическом взаимодействии полярных групп молекул полимеров. В результате этого происходит изменение свободной энергии системы.

На основании этих работ решены некоторые важные практические вопросы, в частности вопрос пластификации поливинилхлорида и поливинилацетата высокомолекулярными веществами или смесями этих веществ.

В данной работе нами показано, что совмещение полярных полимеров со слабополярными полимерами может быть осуществлено в присутствии третьего сильнополярного полимера.

Система: поливинилхлорид + наирит НТ + полярный каучук. Для работы были использованы: стандартный тип поливинилхлорида, наирит НТ удельного веса 1,264, дивинилакрилнитрильный каучук (СКН-26) с содержанием 28% акрилонитрильных группировок и каучук ДВХБ-70 с содержанием 70% хлорвинилиденовых группировок, полученный коагуляцией латекса.

О совместимости полимеров мы судили по данным определения предела прочности и разрывного удлинения пленок, полученных смешением полимеров на вальцах при 140—150° С с последующим прессованием в течение 10 мин. при 150—160° С и охлаждением в прессе.

Порядок смешения был следующий: сначала на нагретых вальцах развальцовывали поливинилхлорид в тонкую прозрачную пленку, затем к нему примешивали полярный каучук (СНК-26 или ДВХБ-70) и после этого наирит НТ, при этом получали прочные полупрозрачные пленки в случае применения СКН-26 и прозрачные пленки в случае применения ДВХБ-70.

Соотношения полимеров изменялись в широких пределах в интервале 10% каждого компонента. Для сравнения были изготовлены пленки из двухкомпонентных совмещенных систем полимеров: поливинилхлорида и низкомолекулярного пластификатора дибутилфталата.

Результаты испытания трехкомпонентных смесей приводятся на рис. 1 и в табл. 1.

Таблица 1

Физико-механические показатели совмещенных трехкомпонентных смесей: поливинилхлорид + наирит НТ + пластифицирующее вещество

Состав смесей				Предел прочности P_b, кг/см²	Относит. удлин., %	Остат. удлин., %	Предел прочности в пересчете на сечение в момент разрыва P_u, кг/см²
поливинилхлорид	наирит НТ	каучук ДВХБ-70	дибутилфталат				
100				600	0	0	600
80		20		200	40	4	280
80			20	300	90	15	570
80	10	10		221	35	4	298
60	40			149	20	10	179
60		40		110	70	7	187
60			40	102	300	32	408
60	20	20		159	65	18	262
50	50			136	150	30	340
50		50		80	145	22	196
50			50	40	280	42	152
40	60			100	400	70	500
40		60		50	220	24	160
40			60	20	250	20	70
40	30	30		100	142	26	242
20	80			126	560	70	832
20		80		25	600	58	175
20			80	10	150	12	25
20	40	40	—	128	785	40	1133
—	50	50	—	104	1000	50	1100
—	100			169	700	80	1352
—	—	100	—	13	790	50	116

На рис. 1 на оси *АБ* отложены результаты испытаний смесей поливинилхлорида и наирита НТ, на оси *АВ* — результаты испытаний смесей поливинилхлорида и каучука СКН-26, на оси *БВ* — результаты испытаний смесей наирита НТ и каучука СКН-26.

На линиях, параллельных оси *АВ*, отложены результаты испытаний тройных смесей, в которых изменялись соотношения двух компонентов при постоянном содержании наирита НТ. На линиях, параллельных оси *АБ*,— результаты испытаний тройных смесей, в которых изменялись

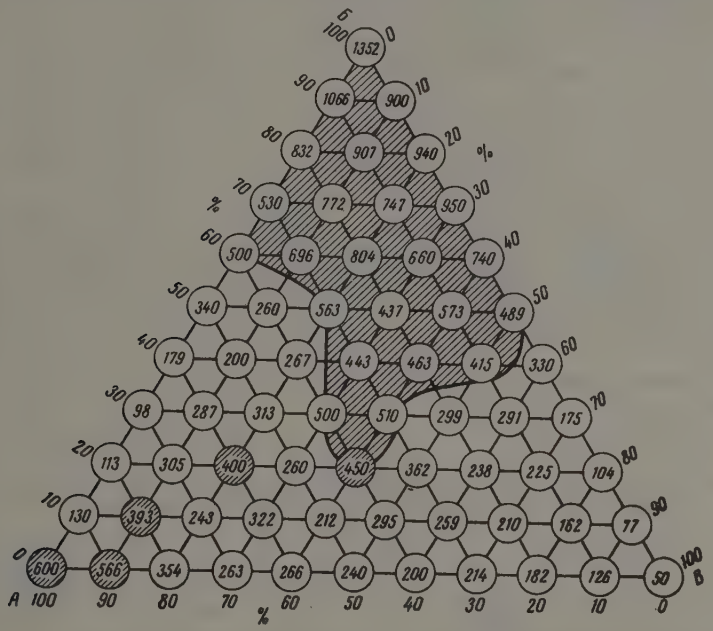


Рис. 1. Предел прочности в пересчете на сечение в момент разрыва (P_u) тройных смесей: поливинилхлорида (А), наирита НТ (Б) и каучука СКН-26 (В)

соотношения двух компонентов при постоянном содержании каучука СКН-26. На линиях, параллельных *БВ*,— результаты испытаний тройных смесей, в которых изменялись соотношения двух компонентов при постоянном содержании поливинилхлорида.

На диаграмме заштрихованная часть и отдельные точки представляют трехкомпонентные системы с высокими физико-механическими показателями.

Из диаграммы рис. 1 (ось *АБ*) видно, что с увеличением содержания поливинилхлорида до 40% в смеси с наиритом НТ величина P_u мало изменяется, с дальнейшим увеличением содержания поливинилхлорида величина P_u снижается. Это объясняется тем, что при небольшом содержании поливинилхлорида число полярных атомов хлора в смеси еще не велико, и поэтому получается система с высоким удлинением. С увеличением же содержания поливинилхлорида число полярных атомов хлора в смеси становится большим, и поэтому получается жесткая система с низким удлинением, и поскольку наирит НТ ограниченно совмещается с поливинилхлоридом, то и с низким пределом прочности.

С увеличением содержания каучука СКН-26 до 50% в смеси с наиритом НТ (ось *БВ*) величина P_u смеси сохраняется на высоком уровне, а с дальнейшим увеличением содержания этого каучука величина P_u быстро падает. Это указывает на совместимость наирита НТ с каучуком СКН-26.

Из данных рис. 1 и табл. 1 видно, что комбинация каучука СКН-2 или ДВХБ-70 и наирита НТ является более активным пластификатором поливинилхлорида по сравнению с дибутилфталатом или одними каучуками (СКН-26, ДВХБ-70), так как при ее применении получаются смеси с более высокими физико-механическими показателями.

С увеличением содержания комбинации каучуков в трехкомпонентных смесях понижается предел прочности и повышается удлинение смесей при любых соотношениях компонентов. Это указывает на совместимость поливинилхлорида с этими комбинациями каучуков.

Найдено, что трехкомпонентные смеси имеют очень хорошее сопротивление старению и сохраняют эластичность до температуры —40° и ниже, если содержание поливинилхлорида в них не превышает 50%.

Система: поливинилацетат + наирит НТ + полярный каучук. Для работы были использованы поливинилацетат бисерный молекулярного веса 150 000; наирит НТ, каучук СКН-26 и каучук ДВХБ-70 были такие же, как и выше. Диэлектрическая проницаемость ε поливинилацетата [6], равная 4 при 20° С, при повышении температуры до 100° С возрастает до 9.

Смешение поливинилацетата с каучуками производилось на вальцах при 50—60° С. Прессование пленок производилось в прессе в течение 10 мин. при 120—130° С, пленки затем охлаждались в прессе. Порядок смешения был следующий: сначала на теплых вальцах развальцовывали поливинилацетат в тонкую прозрачную пленку, затем к нему примешивали полярный каучук (СКН-26 или ДВХБ-70) и после этого наирит НТ.

Для сравнения были приготовлены пленки из поливинилацетата и каучуков (СКН-26 и ДВХБ-70), поливинилацетата и низкомолекулярного пластификатора дибутилфталата.

Результаты испытаний трехкомпонентных смесей с поливинилацетатом приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Физико-механические показатели совмещенных трехкомпонентных смесей: поливинилацетат + наирит НТ + пластифицирующее вещество

Состав смесей					Предел прочности P_p, кг/см²	Относит. удлин., %	Остат. удлин., %	Предел прочности в пересчете на сечение в момент разрыва P_u, кг/см²
поливинилацетат	наирит НТ	каучук СКН-26	каучук ДВХБ-70	дибутилфталат				
100					350	0	0	350
80	20				270	10	5	297
80		20			190	40	13	266
80			20		250	30	10	325
80				20	29	747	70	246
80	10	10			220	50	11	330
60	40				186	20	10	223
60		40			80	60	25	128
60			40		150	80	20	270
60				40	2	100	40	4
60	20	20			152	63	10	248
40	60				97	80	45	242
40		60			40	200	40	120
40			60		80	250	36	280
40	30	30			70	272	83	260
20	80	80			67	337	80	297
20					20	400	120	100
20			80		25	800	50	225
20	40	40			36	505	165	218
20	60	20			51	421	122	268
20	60		20		170	324	53	721
—	75		25		143	705	55	1369

Из данных табл. 2 видно, что дибутилфталат дает с поливинилацетатом непрочные смеси даже при соотношении поливинилацетата с дибутилфталатом = 80 : 20.

Двухкомпонентные смеси из поливинилацетата и наирита НТ, а также из поливинилацетата и каучука ДВХБ-70 имеют высокие физико-механические показатели.

Более низкие физико-механические показатели имеют смеси поливинилацетата с каучуком СКН-26.

Все три каучука являются высокомолекулярными пластификаторами поливинилацетата. При увеличении их содержания в смесях понижается предел прочности и повышается удлинение смесей, что характерно для действия оказываемого пластификаторами. Комбинации наирита НТ и полярного каучука (СКН-26 и особенно ДВХБ-70) также являются активными пластификаторами поливинилацетата.

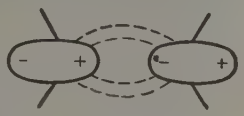


Рис. 2. Притяжение между двумя диполями (ориентационные силы)

При применении комбинации наирита НТ и каучука ДВХБ-70 могут быть получены с поливинилацетатом смеси с очень высокими физико-механическими показателями, которые могут быть использованы в производстве различных изделий.

Как и для случая образования совмещенных двойных полимеров, так и для случая трех- и многокомпонентных смесей основным критерием совместимости является убыль свободной энергии системы или, вернее, убыль теплосодержания системы. Что такая убыль произошла и в рассмотренных нами случаях, можно судить по изменению механических свойств совмещенных смесей полимеров.

Рассмотрим более подробно механизм образования тройных совмещенных смесей. Выше указывалось, что для совмещения полимеров необходимо наличие близкой величины полярности молекул совмещаемых полимеров и возможно более плотная упаковка молекул.

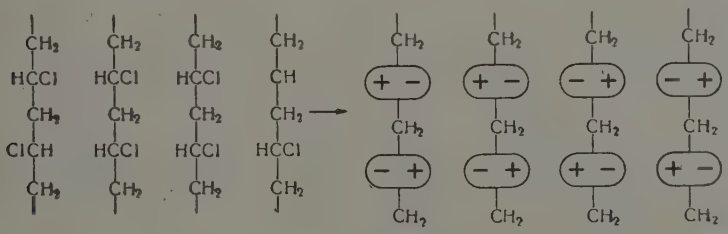


Рис. 3. Действие ориентационных сил между диполями поливинилхлорида

Очевидно, что при этих условиях величина диполей отдельных молекул при совмещении взаимно не уравновешивается. Некоторая часть диполей (зависящая от разности полярности молекул совмещаемых полимеров) остается свободной и может взаимодействовать с другими диполями, близкими по величине. Это взаимодействие позволяет осуществить новое более сложное (тройное) совмещение полимеров при условии наличия более плотной упаковки молекул в новой системе по сравнению с плотностью упаковки молекул в исходных смесях.

Между молекулами совмещаемых полярных полимеров (поливинилхлорида, СКН-26, ДВХБ-70) допускается действие электростатических (ориентационных) сил, показанное схематически на рис. 2 [13].

В молекуле поливинилхлорида атом хлора, содержащий большое число электронов, склонен к восприятию добавочных электронов, вследствие этого соседний атом углерода и расположенный рядом с ним атом водорода имеют положительные заряды. Поэтому группа (+)$\overset{|}{\underset{|}{C}}$HCl) (—) изображается в виде диполя (рис. 3).

В молекуле каучука СКН-26 имеется диполь (—) N≡C—CH (+), в молекуле каучука ДВХБ-70 — диполь (+)C.Cl.Cl (—), в молекуле наирита — диполь (+) C—Cl(—).

В молекуле наирита атомы хлора расположены через каждые четыре атома углерода, тогда как в молекуле поливинилхлорида атомы хлора расположены через каждые два атома углерода. Поэтому, в отличие от поливинилхлорида, в наирите действие между диполями ослаблено, и наирит является пластичным и эластичным веществом [14].

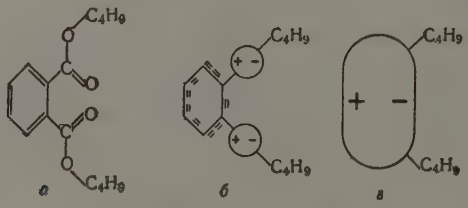


Рис. 4. Схематическое изображение поляризации бензольного ядра дибутилфталата: *а* — изображение молекул дибутилфталата; *б* — поляризация бензольного ядра путем передвижения электронов, вызванного поляризующей силой соседнего диполя поливинилхлорида; *в* — изображение остатка фталевой кислоты в виде одного диполя

Совмещение двух веществ лучше всего происходит в одной фазе, и для совмещения жесткого поливинилхлорида с полярными каучуками необходимо перевести его в каучукоподобное состояние. Последнее достигается нагреванием поливинилхлорида до 140—150°С, при этом происходит ослабление действия ориентационных сил между диполями и повышение диэлектрической проницаемости, которая достигает величины диэлектрической проницаемости полярного каучука.

При пластификации поливинилхлорида полярными каучуками между молекулами этих веществ проявляется действие ориентационных сил. При пластификации же этого полимера низкомолекулярными веществами, например дибутилфталатом, между молекулами этих веществ проявляется кроме действия ориентационных сил (которые в данном случае более слабы, чем в случае полярных каучуков, вследствие меньшей полярности молекул дибутилфталата) также действие индукционных сил.

Молекула дибутилфталата состоит из полярной группы (—) $OCH_2CH_2CH_2CH_3$(+) и остатка неполярного бензольного ядра (C_6H_4), которое при соприкосновении с диполями поливинилхлорида поляризуется, как это показано на рис. 4.

В рассмотренных случаях совместимости трех веществ существовало положение, когда можно было получать только две совмещенные бинарные системы; например, из веществ А, Б и В можно было получить системы АВ и БВ, но нельзя получить систему АВ (рис. 1).

Наличие данных для смесей АВ и БВ позволило осуществить совмещение трех веществ.

Этот метод позволяет получить системы с желаемыми заданными свойствами, в частности получить системы с сочетанием гидрофильных и гидрофобных свойств, имеющие большое значение для получения искусственного материала для верха обуви.

Кроме того, этот метод позволяет ближе подойти к разработке общей теории растворов, частным случаем которых являются растворы твердых веществ друг в друге.

Выводы

1. Установлено, что комбинации наирита НТ с полярными каучуками являются более эффективными пластификаторами поливинилхлорида и поливинилацетата по сравнению с низкомолекулярными веществами.

2. Полученные трехкомпонентные смеси обладают высокими физико-механическими показателями, хорошим сопротивлением старению и хорошей холодостойкостью.

3. Совмещение слабополярных полимеров с полярными полимерами улучшается от добавления третьего компонента, полярного полимера.

4. Совмещение трех компонетов разной полярности, по-видимому, происходит за счет дипольного взаимодействия, свободных диполей двухкомпонентных смесей с диполями третьего компонента близкой величины.

Всесоюзный научно-исследовательский институт пленочных материалов и искусственной кожи

Поступила 4.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Струминский, Исследование связи между теплотами смешения и взаимной растворимостью полимеров, канд. диссертация, М., 1953.
2. Н. В. Михайлов, З. В. Уханова, Т. И. Каретина, Научно-исслед. тр. ВНИИВ, № 3, 55, 1957.
3. Dobry and Boier — Kavenoky, J. Polymer Sci., 7, № 1, 1947.
4. Н. В. Михайлов, З. В. Уханова, В. С. Клименков, Е. А. Курильчиков, Текстильн. пром-сть, № 9, 11, 1954.
5. Е. Е. Рылов и В. Л. Карпов, Ж. физ. химии, 27, 579, 1953.
6. В. И. Алексеенко, И. У. Мишустин, С. С. Воюцкий, Коллоидн. ж., 17, 3, 1955.
7. В. И. Алексеенко, И. У. Мишустин, Коллоидн., ж., 18, 257, 1956.
8. В. И. Алексеенко, И. У. Мишустин, Легкая пром-сть, № 4, 29, 1957.
9. В. И. Алексеенко, И. У. Мишустин, Ж. хим., пром-сти, № 3, 25, 153, 1957.
10. Р. А. Резникова, А. Д. Зайончковский, С. С. Воюцкий, Коллоидн. ж., 15, 108, 1953.
11. К. А. Андрианов и С. А. Яманов. Органические диэлектрики и их применение в промышленности средств связи, Госэнергоиздат, 1949.
12. В. И. Алексеенко и Б. В. Штарх, Легкая пром-сть, № 3, 18, 1958.
13. Loichs, Kunststoffe, 46, 547, 1956.
14. А. А. Тагер, Растворы высокомолекулярных соединений, М., 1951.

A STUDY ON THE COMPATIBILITY OF TRI-COMPONENT POLYMER MIXTURES

V. I. Alekseenko and *I. U. Mishustin* (*Moscow*)

Summary

In this investigation it has been established that a combination of the chloroprene rubber Nairit NT and a polar (divinylacrylnitrile or divinylchlorovinylidene) rubber may be used for plasticizing polyvinylchloride and polyvinylacetate. Compatible tri-component polymer mixtures are thus obtained with high physico-mechanical characteristics, considerable aging resistance and heat and cold stability.

Results of the tests are tabulated and presented on a triangular diagram.

An explanation has been given of the data obtained. It has been shown that polar substances with equal or closed dielectric constants are compatible, whereas, owing to the large differences in value of the latter for polar and non-polar compounds these are incompatible.

The combination of polyvinylchloride and polyvinylacetate with the substance indicated takes place at the softening temperature, i. e. in a single phase.

The combination of weakly polar with polar polymers is facilitated by the addition of a third polar component.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIII 1959 №

РОЛЬ ЗАКАЛКИ В РЕАКЦИИ СИНТЕЗА ОКИСИ АЗОТА. II

А. М. Маркевич, И. И. Тамм и Ю. Н. Рябинин

В предыдущей работе [1] была рассмотрена реакция синтеза окиси азота в неизотермической системе. Путем сопоставления двух различных процессов: скорости химической реакции, приводящей к установлению термодинамического равновесия, и скорости изменения равновесной концентрации была сформулирована зависимость между этими величинами и скоростью охлаждения системы. Оказалось возможным определить два существенно различных режима протекания реакции. Переход системы из одного режима в другой определяет состояние закалки и должен характеризоваться некоторыми критическими значениями скорости охлаждения $\varphi_к$ и температуры $T_к$, определяемыми в соответствии с выражениями

$$\varphi_к = \left(\frac{dT}{dt}\right)_к = -1{,}06 \cdot 10^8 R T_к^2 \sqrt{N_2}\, e^{-107500/RT_к}, \quad (1)$$

$$(NO)_0 = [NO] = 8\sqrt{\frac{O_2N_2}{3}}\, e^{-43000/2RT_к}, \quad (2)$$

где [NO], O_2 и N_2— равновесные концентрации компонентов; $(NO)_0$— количество окиси азота, найденное на опыте (время выражено в секундах; концентрации в молях на литр).

В настоящей работе рассмотрен ряд литературных экспериментальных данных по исследованию реакции синтеза окиси азота в различных условиях опыта, главным образом при горении, и в основу такого рассмотрения положены развитые ранее представления о критической скорости охлаждения $\varphi_к$.

Как было показано [1], простое сопоставление значений $\varphi_к$, найденных по выражениям (1) и (2), с величиной реальной скорости охлаждения $\phi_{T-T_к}$, которая имела место в условиях опыта, позволяет легко оценить режим каждого эксперимента. Если выполняется равенство:

$$\varphi_к = \phi_{T=T_к}, \quad (3)$$

то выход NO лимитирует скорость охлаждения, и, значит, имеет место режим закалки. Если же

$$\varphi_к \ll \phi_{T=T_к}, \quad (4)$$

то лимитирующей стадией в опыте является низкая скорость реакции синтеза окиси азота. При рассмотрении серии опытов такое сопоставление удобно делать графически, как это сделано в настоящей работе. Основная трудность на этом пути заключается в том, что в литературе, за исключением некоторых опытов Я. Б. Зельдовича [2], не дана характеристика условий охлаждения ϕ. Поэтому при рассмотрении различных литературных данных нам казалось правильным классифицировать данные различных исследователей, положив в основу такого деления режим охлаждения, который имел место в опытных условиях. Ниже приведены результаты таких расчетов и даны краткие описания условий эксперимента.

Естественное охлаждение продуктов реакции в закрытых реакционных сосудах. В эту группу включены опыты, проведенные в различного рода стеклянных сосудах при низком давлении, а также опыты в металлических бомбах при $P_0 > 1$ *атм*, и характеризуются естественным охлаждением продуктов сгорания внутри реакционного сосуда.

Для оценки скорости охлаждения в такого рода условиях мы воспользовались данными Я. Б. Зельдовича, П. Я. Садовникова и Д. А. Франк-Каменецкого [2] по изучению послевзрывной теплоотдачи в смесях $H_2 + O_2 + N_2$ и $CO + O_2 + N_2$ в сосуде емкостью 7,8 *л*. Расчет показал, что скорость охлаждения в интервале 3000—1500° К для водородных смесей меняется от $3—4 \cdot 10^4$ до 10^4 *град./сек*. Этот закон представлен на рис. 1 кривой *1*. Для смесей с CO скорость охлаждения примерно в 3 раза ниже.

Эти значения ψ могут быть приняты для характеристики всей рассматриваемой группы опытов. Конечно, скорость охлаждения зависит от всей суммы условий данного опыта и в первую очередь от размеров сосуда, величины S/V и т. п. Однако для обычных условий, когда объем реакционного сосуда составляет один или несколько литров, скорость охлаждения при $T \sim 2000—3000°$ К оказывается порядка 10^4 *град/сек*.

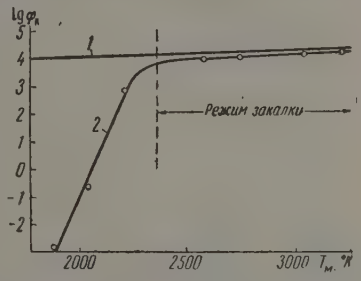


Рис. 1. *1* — Закон естественного охлаждения. *2* — Режим реакции образования NO при горении водорода по данным [3]

В работе Н. Н. Семенова, А. А. Ковальского и Я. Б. Зельдовича [3] исследовалась реакция образования NO при горении H_2, CO, C_2H_2 и CH_4 в смесях с O_2 и N_2.

Реакция проводилась в стеклянной 3-литровой колбе при $P_0 = 100—270$ *мм* рт. ст. Зажигание смеси осуществлялось накаленной нихромовой спиралью. Условия охлаждения продуктов реакции, в особенности в серии опытов с одним и тем же горючим, оставались постоянными. Содержание NO в продуктах реакции доходило до 1,6—1,8%*. Экспериментальные данные этих авторов для опытов с водородными смесями даны в табл. 1.

Здесь же помещены рассчитанные нами значения максимальной температуры горения $T_м$, а также найденные по выражениям (1) и (2) величины критической температуры $T_к$ и критической скорости охлаждения $\varphi_к$. Зависимость $\lg \varphi_к — T_м$ представлена на рис. 1 кривой *2*. Этот график иллюстрирует развитые выше представления [1]. Действительно, кривая ограничена сверху значениями $\varphi_к \sim 1—2 \cdot 10^4$ *град/сек*, т. е. именно теми величинами, которые отвечают реальному закону охлаждения ψ.

Таблица 1

№ опытов	Исходная смесь, %			P нач. *мм* рт. ст.	NO, %	$T_м$° K	$T_к$° K	$\varphi_к$, *град/сек*
	H_2	O_2	N_2					
1	54	36,5	9,5	150	0,95	3220	2610	$2 \cdot 10^4$
2	48	38	14	180	1,18	3040	2530	$1,6 \cdot 10^4$
3	40	40	20	150	1,50	2740	2490	$1,3 \cdot 10^4$
4	36	41	23	200	1,61	2570	2460	10^4
5	28	30	42	200	1,02	2210	2200	$8 \cdot 10^2$
6	24	44	32	200	0,27	2040	1680	0,2
7	22	44,5	33,5	200	0,13	1870	1480	$1,3 \cdot 10^{-3}$

Несмотря на то что максимальные температуры в опытах № 1—4 значительно отличаются друг от друга и различен выход окиси азота (табл. 1), соответствующие значения $\varphi_к$ близки между собой. Эти четыре опыта характеризуются единым режимом закалки. Особняком стоят два последних опыта. Так, выход окиси азота в опыте 6 всего в 3,5 раза меньше по сравнению с опытом 1, а соответствующие значения $\varphi_к$ отличаются в 10^4 раза. Для опыта 7 расхождение еще больше. Такое резкое

* Здесь и всюду ниже концентрация NO выражена в объемных процентах, отнесенных ко всем продуктам горения. Обычно в литературе выход NO дается в расчете на охлажденные продукты с учетом конденсации водяных паров.

Данные для % NO, помещенные в табл. 1 и 2, также соответственно пересчитаны.

несоответствие в опытах 6 и 7 между $\varphi_к$ и ψ ($\psi \sim 10^4$ *град/сек*), а также низки значения $T_к$ (табл. 1) говорят о том, что в двух последних экспериментах выхо NO лимитирует не скорость охлаждения, а низкая скорость реакции образовани окиси азота.

В опытах М. В. Полякова с сотрудниками [4 и 5] исследовались смеси $CH_4 + O_2 + N$ при $P_0 \sim 200$—250 *мм.* рт ст. в стеклянных колбах диаметром 105—115 *мм.* Зажига ние осуществлялось искрой. Максимальное количество NO не превышало 0,78% Значения $\varphi_к$, рассчитанные нами по данным этих авторов, составляют величину по рядка 1—$2 \cdot 10^4$ *град/сек.* Другими словами, величина критической скорости охла ждения $\varphi_к$ для этих опытов также находится в полном соответствии с реальным значениями скорости охлаждения.

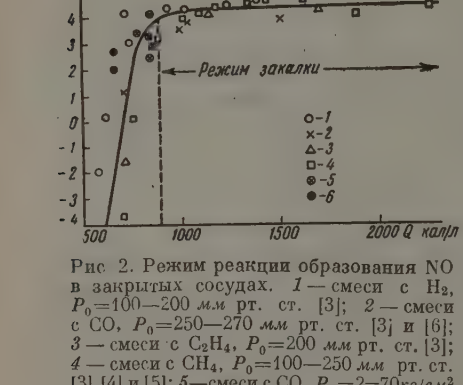


Рис. 2. Режим реакции образования NO в закрытых сосудах. *1* — смеси с H_2, P_0=100—200 *мм* рт. ст. [3]; *2* — смеси с CO, P_0=250—270 *мм* рт. ст. [3] и [6]; *3* — смеси с C_2H_4, P_0=200 *мм* рт. ст. [3]; *4* — смеси с CH_4, P_0=100—250 *мм* рт. ст. [3],[4] и [5]; *5*—смеси с CO, P_0=2—70*кг/см*^{2} [2], [3] и [12]; *6* — смеси с H_2, P_0 =2— —70 *кг/см*^{2} [2]

П. И. Левин [6] пытался повысит температуру горения при помощи мощ ного электроразряда, энергия которог достигала 260 *кал.* Реакция исследова лась в стеклянной колбе емкостью 1 . при горении смесей $H_2 + O_2 + N_2$ и $CO + O_2 + N_2$ при P_0 = 200—250 *мм* рт. ст. В лучших опытах содержани достигало 1,5%. Наш расчет показал что в этих опытах режим закалки не был достигнут, и значения $\varphi_к$ не превышаю $3 \cdot 10^3$ *град/сек.*

Н. Н. Семенов, А. А. Ковальский и Я. Б. Зельдович [3] исследовали так же реакцию при горении смесей $CO + O_2 + N_2$ в металлической бомбе емкостью 0,5 *л* при начальном давлении 5—6 *кг/см*^{2}. В другой работе Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников и Д. А. Франк-Каменецкий [2] в бомбе такой же емкости исследовали влияние исходного давления при горении смесей $CO + O_2 + N_2$ и $H_2 + O_2 + N_2$. Давление менялось от 2 до 70 *кг/см*^{2}. Продукты горения выпускались из бомбы через 2—2,5 сек. после взрыва. Это, однако, не изменяло режима охлаждения, поскольку закалка происходит в течение менее 0,1—0,2 сек. после взрыва. Максимальное количество NO в этих опытах не превышало 1,0%. Рассчитанные на основании этих данных значения $\varphi_к$ во всех случаях составляли 10^3 *град/сек* и меньше. Сравнение результатов для опытов с различными начальными давлениями показывает снижение NO с ростом начального давления смеси. Например, для смеси 28% CO, 43% O_2 и 29% N_2 при P_0 = 2 *кг/см*^{2} получен 1,0% NO, а при P_0 = 45 *кг/см*^{2} только 0,55% NO. Такое снижение NO с давлением находится в согласии с теорией [1].

К этой группе относятся также опыты Бона, Ньюита и Тауненда [7]. Авторы исследовали реакцию при горении смесей CO и H_2 в стальной бомбе емкостью 239 *мл* при начальном давлении до 125 *атм.* В работе сообщается, что был достигнут высокий выход NO — 2,4 и даже 3,0%. Расчет значений $\varphi_к$ для этих данных приводит к величинам до 10^8 *град/сек*, что явно не могло иметь места в опытах. Правильность этих данных уже была поставлена под сомнение в монографии Я. Б. Зельдовича, П. Я. Садовникова и Д. А. Франк-Каменецкого [2]. Попытки последних воспроизвести данные Бона с сотрудниками привели к отрицательному результату. Нужно полагать, что эти данные [6] ошибочны.

Сопоставление всех описанных выше экспериментов лучше всего может быть сделано при рассмотрении критических значений скорости охлаждения $\varphi_к$, как это сделано на рис. 2. В данном случае график выполнен в координатах $\lg \varphi_к$ — Q, где Q — химическая энергия системы, выраженная в *кал/л.*

Оказалось, что данные различных авторов, полученные при работе с различными реакционными сосудами для различных газовых смесей, различном выходе NO и различном начальном давлении смеси, подчиняются единой зависимости. Оказалось возможным, как и в случае водородных смесей (рис. 1), определить режим закалки и тем самым установить лимитирующую стадию для каждого опыта. Максимальные значения $\varphi_к$ во всех случаях по порядку величины соответствуют 10^4 *град/сек.*

Опыты в аппаратах с принудительным охлаждением. Во вторую группу отнесены исследования, в которых применялось принудительное охлаждение газов после взрыва, что в каждом отдельном случае достигалось при помощи специальных приемов.

В работе Н. М. Чиркова и П. В. Сокова [8] авторы в качестве реакционного сосуда применяли стальную трубу длиной 1 *м*, диаметром 66 *мм.* Реакция исследовалась при горении смесей светильного или коксового газов при P_0 = 1,1 *атм.* Форсирование

охлаждения осуществлялось дросселированием горячих газов из трубы. Заполнение трубы свежим газом и выхлоп продуктов горения были автоматизированы, так что установка могла работать непрерывно. Максимальный выход NO составил 1,55%. Наш расчет показывает, что значения $\varphi_к$ для этих опытов не превышают $1—3 \cdot 10^4$ *град/сек.*

Я. Б. Зельдович и Д. А. Франк-Каменецкий [9] исследовали реакцию в цилиндре двигателя внутреннего сгорания при работе на природном газе. Применялось обогащение кислородом. В лучших опытах в выхлопных газах удалось получить до 0,74% NO. Расчет значений $\varphi_к$, проведенный нами для этих опытов, дает значение, равное 10^4 *град/сек.*

Хойзер [10] охлаждал горячие газы распыленной струей воды, которая подавалась в реакционный сосуд ($V = 1651$ *мл*) через 0,07—0,08 сек. после окончания горения. Реакция исследовалась при горении смесей светильного газа с воздухом при $P_0 = 3,5$ *кг/см²*. В лучших опытах содержание NO достигало 0,48%. Рассчитанные нами значения $\varphi_к$ оказались не выше $3 \cdot 10^4$ *град/сек.* Хойзер описывает также работу специального опытного завода по производству азотной кислоты путем улавливания окислов азота из продуктов горения [11]. Предварительно нагретая до 250—300° С смесь коксового газа с воздухом при $P_0 = 5,5—6$ *атм* сжигалась в стальных бомбах емкостью 100 и 300 *л*. Всасывание и выхлоп газов регулировались клапанами, и бомба работала непрерывно, давая 44—45 взрывов в минуту. Содержание NO в продуктах реакции составляло 0,6—0,7%. Автором не приведены необходимые для вычисления $\varphi_к$ данные (концентрация O_2 и N_2), но, судя по низкому выходу NO, величина $\varphi_к \ll 10^4$ *град/сек.*

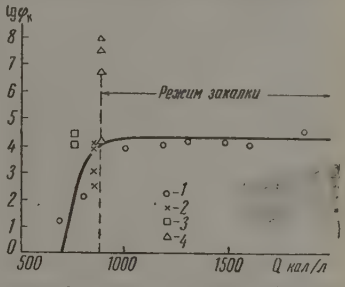


Рис. 3. Режим реакции образования NO в реакторах с принудительным охлаждением: *1* — [8]; *2* — [9]; *3* — [10]; *4* — [12]

Оригинальный метод разрушающейся мембраны применен в работе [12]. Эти авторы в качестве реакционного сосуда применяли стальную бомбу емкостью 990 *мл*, закрытую мембраной. Работа проводилась со смесями $CO + O_2 + N_2$ при $P_0 = 70$ *атм*. Во время взрыва смеси мембрана разрушалась, и горячие газы вырывались в соседнюю камеру расширения. Путем подбора мембраны расширение газов удавалось осуществить на различной стадии горения. Наилучшие результаты были получены при разрыве мембраны спустя 0,06 сек. после достижения максимального давления. Авторы сообщают о высоком выходе NO, равном 3,3—4,5 и даже 5,4%. Соответствующий расчет позволил нам оценить величину скорости охлаждения $\varphi_к$, которая составляет $6 \cdot 10^6$, $3 \cdot 10^7$ и даже $9 \cdot 10^7$ *град/сек.* Если разрыв мембраны не имел места, то такой режим соответствовал рассмотренным выше опытам в закрытых сосудах. Выход NO в этом случае при прочих равных условиях составлял только 1,0% и $\varphi_к$ для такого опыта, как показывает расчет, оказывается равным $1,2 \cdot 10^4$ *град/сек.*

Характеризуя эту группу работ, следует обратить внимание на то, что, за исключением опытов Тауненда и Оутриджа [12], в которых имело место разрушение мембраны, все остальные приемы повышения скорости охлаждения не привели к желаемым результатам, и авторам не удалось форсировать режим охлаждения по сравнению с тем, который имеет место при естественном охлаждении газов в закрытых сосудах. Об этом можно судить по величине критической скорости охлаждения $\varphi_к$, которая в этой группе работ остается на уровне 10^4 *град/сек.* Наглядно это изображено на рис. 3, где $\lg \varphi_к$ нанесен в зависимости от химической энергии системы.

Опыты на адиабатической установке. К третьей группе отнесены проведенные нами опыты по изучению образования NO в условиях быстрого адиабатического сжатия и расширения. Не останавливаясь на устройстве и принципе работы, укажем, что установка позволяла осуществлять кратковременное сжатие и расширение газа на малые доли секунды [13]. При сжатии исследуемый газ нагревался до температуры в несколько тысяч градусов, при расширении его температура падала до комнатной. Расчет, основанный на законе адиабатического сжатия и кинематике установки, показал, что скорость охлаждения ψ исследуемого газа в этих условиях достигает $10^6—10^7$ *град/сек* [14].

Экспериментальные данные, полученные при работе [15] со смесью воздух-аргон 1 : 1, представлены в табл. 2. Здесь же помещены значения $\varphi_к$, рассчитанные по выражениям (1) и (2). На рис. 4 представлена зависимость $\lg \varphi_к$ от максимального давления сжатия — параметра, непосредственно измеренного на опыте, который характеризует режим опыта и максимальную температуру сжатия. Кривая рис. 4 позволяет разделить все опыты этой серии на две группы: опыты при $P_м < 1700$ *кг/см²* и при $P_м > 1700$ *кг/см²*. Очевидно, что в опытах с относительно низким давлением сжатия и соответственно низкой температурой выход лимитировала стадия прямой реакции синтеза, тогда как в опытах при $P_м > 1700$ *кг/см²* выход NO

Таблица 2

$P_м$, *кг/см²*	NO, %	$\varphi_к$, *град/сек*	$P_м$, *кг/см²*	NO, %	$\varphi_к$, *град/сек*
1000	0,03	$1{,}8\cdot10^{-3}$	2800	1,13	$5{,}9\cdot10^5$
1050	0,06	$7{,}5\cdot10^{-2}$	3200	1,26	$1{,}0\cdot10^6$
1100	0,11	2,26	4250	1,38	$1{,}8\cdot10^6$
1250	0,18	25	5000	1,43	$2{,}5\cdot10^6$
1500	0,48	$5{,}1\cdot10^3$	6500	1,53	$4{,}4\cdot10^6$
1700	0,77	$2{,}5\cdot10^5$	7400	1,57	$5{,}3\cdot10^6$
2350	1,06	$3{,}1\cdot10^5$	—	—	—

лимитировала закалка. Именно для опытов второй группы значения $\varphi_к$ составляю 2,5·10⁵ *град/сек*, доходя до 5,3·10⁶ *град/сек*. Такие величины критической скорост охлаждения, как выше указывалось, соответствуют режиму охлаждения ψ в адиаба тической установке [13]. Вообще режим охлаждения ψ в адиабатической установк не остается постоянным для различных режимов опыта (при различных $P_м$). С рос том $P_м$, ψ также растет. Именно поэтому участок кривой, начиная с $P_м = 1700$ *кг/см²* не остается горизонтальным, а заметно повышается от $\varphi_к = 2{,}5\cdot10^5$ до $5{,}3\cdot10^6$ *град/сек*

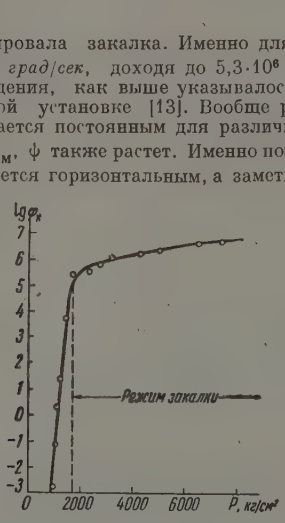


Рис. 4

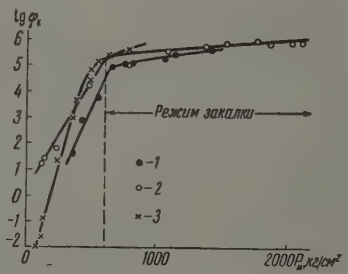


Рис. 5

Рис. 4. Режим реакции образования NO в адиабатической установке для смеси: воздух-аргон 1 : 1 [14]

Рис. 5. Режим реакции образования NO в адиабатической установке для смесей с добавкой метана или водорода [16]: *1* — 5,5% CH_4 ÷ 94,5% воздух; *2* — 5,5% CH_4 ÷ 52,7% O_2 ÷ 41,8% N_2; *3* — 18,3% H_2 ÷ 45,4% O_2 ÷ 36,3% N_2

Этим же методом исследовалась реакция образования NO при сжатии смесей, содер жащих горючее—метан и водород [16]. В этих опытах теплота горения значительно по вышала температуру сжимаемых газов и образование NO наблюдалось при боле низких давлениях. Максимальное количество было получено при работе со смесью 5,5% CH_4 + 52,7% O_2 + 41,8% N_2 при давлении 1700—2100 *кг/см²* и составил 2,68%. Результаты этих опытов, в пересчете на значение критической скорости охлаж дения, представлены на рис. 5, где $\lg \varphi_к$ нанесен в зависимости от максимальног давления. Здесь представлены данные, полученные при работе с тремя различным смесями. Все три кривые имеют тот же характерный излом при $\varphi_к \approx 10^5$ *град/сек*.

Струевые установки. В последнюю группу отнесены опыты, проведен ные струевым методом. Трудность единого подхода к этой группе исследований состои в том, что применяемые различными авторами устройства слишком сильно отличаютс друг от друга по режиму охлаждения продуктов горения. Например, Я. Б. Зельдович П. Я. Садовников и Д. А. Франк-Каменецкий [2] пользовались горелкой, работаю щей на светильном газе при давлении,близком к атмосферному. Общее количество газа поступающего в горелку, составляло около 2 *л/сек*. Количество образовавшегося NO не превышало 0,15%. Ф. Габер и И. Е. Котс [17] сконструировали горелку, работаю щую при давлении до 50 *кг/см²*, а Ньюит и Ламонт [18] работали с горелкой при дав лении в 100 *кг/см²*. Эти горелки высокого давления имели очень малый расход газа, продукты сгорания охлаждались в омываемых водой капиллярах или узких труб

ах в корпусе горелки. Это создавало большие градиенты температуры и соответственно в этих опытах содержание NO достигало до 2,05%. Расчет, проведенный нами по данным двух последних работ, показал, что в этих условиях величина $\varphi_к$ доходит до 10^5, а в одном из опытов даже до 10^6 *град/сек*. Расчет $\varphi_к$ для горелки Я. Б. Зельдовича показал крайне низкое значение — 2 *град/сек*. Последнее указывает, что в горелке Я. Б. Зельдовича режим закалки не достигался вследствие низкой температуры пламени.

К этой группе можно отнести известный метод получения связанного азота из воздуха, предложенный Биркелендом и Эйде [19]. Нагрев струи воздуха осуществляется в дуговой печи. Таким образом удается получить до 1,8% NO. Наш расчет показывает, что $\varphi_к$ для этого случая составляет около $3 \cdot 10^3$ *град/сек*.

Эти работы объединяет лишь общий метод получения NO в условиях непрерывной струи. В отличие от рассмотренных выше опытов в статических условиях, струевые опыты проведены в столь различных условиях теплоотдачи, что, с этой точки зрения, оказываются не сопоставимыми. Возможно только, пользуясь величиной $\varphi_к$, судить о скорости охлаждения, которая имела место в каждом отдельном случае. Например, с этой точки зрения, очевидно что режим охлаждения в методе Биркеланда и Эйде не достаточно высок, и улучшение охлаждения должно увеличить содержание NO в отходящих из печи газах.

Выше обращалось внимание на то, что выход NO в каждом случае определяется либо низкой скоростью прямой реакции синтеза, либо скоростью охлаждения. В большинстве рассмотренных экспериментальных данных выход NO лимитировала скорость охлаждения, которая для реакционных сосудов с естественным охлаждением составляет величину порядка 10^4 *град/сек*. Попытки форсирования режима охлаждения различными методами привели к положительному результату только в двух случаях: в опытах Тауненда и Оутриджа, где авторы применили метод разрушающейся мембраны, и в наших опытах на адиабатической установке. Эти два метода позволили резко (на 1—2 порядка) поднять скорость охлаждения и соответственно резко увеличить выход окиси азота. Кстати сказать, оба метода удачно сочетают одновременное резкое понижение и температуры, и концентрации реагентов.

Введение понятия критического режима закалки и соответственно критической скорости охлаждения позволило рассмотреть с единой точки зрения значительное число экспериментальных данных для самых разнообразных условий опыта и показать роль скорости охлаждения. При этом мы пытались, где это возможно, сравнить значения критической скорости охлаждения $\varphi_к$, рассчитанной на основе экспериментальных данных, с той скоростью охлаждения ϕ, которая могла иметь место в условиях данного опыта. Сопоставление величин скоростей охлаждения, найденных независимым способом, позволило установить режим эксперимента. Пользуясь выражениями (1) и (2), становится возможным решить обратную задачу и указать необходимую величину скорости охлаждения, при которой в продуктах реакции будет содержаться заданная концентрация окиси азота.

Выводы

1. Рассмотрен ряд литературных данных, относящихся к исследованию реакции синтеза окиси азота.

2. Показано, что все данные, полученные при весьма разнообразных условиях, могут быть рассмотрены с единой точки зрения. Это позволяет определить, исходя из экспериментальных данных, два существенно различных режима реакции. Первый из них характеризуется недостаточной скоростью прямой реакции синтеза; второй — низкой скоростью охлаждения продуктов реакции.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
23.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Маркевич, И. И. Тамм и Ю. Н. Рябинин, Ж. физ. химии 33, 559, 1959.
2. Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников и Д. А. Франк-Каменецкий, Окисление азота при горении, Изд-во АН СССР, 1947.
3. Н. Н. Семенов, А. А. Ковальский, Я. Б. Зельдович, Отчет ИХФ АН СССР, 1935.
4. А. Г. Элькенбард, Р. И. Генкина и М. В. Поляков, Ж. физ. химии, 13, 464, 1939.
5. М. В. Поляков и Р. И. Генкина, Acta Phys. chim. URSS, 11, 443, 1939.
6. П. И. Левин, Отчет ИХФ АН СССР, 1936.
7. W. A. Bone, D. M. Newitt a. D. T. A. Townend, Proc. Roy. Soc. A. 105, 406, 1924; 108, 393, 1925.
8. Н. М. Чирков и П. В. Соков, Отчет ИХФ АН СССР, 1936.
9. Я. Б. Зельдович и Д. А. Франк-Каменецкий, Отчет ИХФ АН СССР, 1937.
10. F. Häusser, Z. Vereines dtsch. Ingr (V. D. I), 56 1157, 1912.
11. F. Häusser, J. Soc. Chem. Ind. 41, 253, 1922.
12. T. A. Townend a. L. E. Outridge, Proc. Roy. Soc., 139, 75, 1933.
13. Ю. Н. Рябинин, Ж. экспер. и теор. физики, 23, 461, 1952.
14. Ю. Н. Рябинин, А. М. Маркевич, И. И. Тамм, Докл. АН СССР 94, 1121, 1954.
15. Ю. Н. Рябинин, А. М. Маркевич и И. И. Тамм, Докл. АН СССР 95, 111, 1954.
16. Ю. Н. Рябинин, А. М. Маркевич, И. И. Тамм, Докл. АН СССР 112, 283, 1957.
17. F. Haber u. I. E. Cootes, Z. phys. Chem., 69, 337, 1909.
18. D. M. Newitt a. F. G. Lamont, Proc. Roy. Soc., 139, 83, 1933.
19. Г. Кертис, Связанный азот, ОНТИ, 1934.

THE PART PLAYED BY QUENCHING IN THE SYNTHESIS OF NITROGEN OXIDE

A. M. Markevich, I. I. Tamm and *Yu. N. Ryabinin* (*Moscow*)

Summary

A number of published data concerning the synthesis of nitrogen oxide during combustion has been examined. It has been shown that all the data obtained under a variety of conditions: in closed vessels at different initial pressures of the combustible mixture with burners of various designs; in an adiabatic arrangement etc. may be treated from a single viewpoint. Depending upon the experimental data, two significantly different conditions for the reaction could be determined. The first is characterized by insufficient rate of the direct synthetic reaction, the second by the low rate of cooling of the products

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIII 1959 № 4

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ МЕТОДАМИ ВИСЯЧЕЙ И НАТЕКАЮЩЕЙ КАПЛИ

В. И. Смирнова и Б. Ф. Ормонт

При решении теоретических и экспериментальных задач возникает необходимость определения поверхностного натяжения тугоплавких веществ при высоких температурах, близких к точке плавления.

В литературе описано значительное число методов определения поверхностного натяжения и, в частности, различные варианты метода висячей капли [1, 2]. Однако большинство из них ограничивается интервалом более низких температур.

При выборе методики исследования поверхностного натяжения при высоких температурах приходится считаться с большой реакционной способностью и необходимостью предохранить исследуемое вещество от взаимодействия с материалом аппаратуры и с газообразной фазой.

Исследование поверхностного натяжения расплавленного образца около точки плавления желательно осуществить таким образом, чтобы на нижнем конце подвергнутого медленному нагреву образца образовывалась капля. Эта капля будет соприкасаться с тем же материалом нерасплавившегося образца и с газовой фазой, состав которой определяется равновесным давлением пара изучаемого вещества при данной температуре и давлением введенного в прибор инертного газа.

Характеристика поверхностного натяжения такой капли может быть осуществлена по крайней мере тремя различными методами:

а) Висячей капли [1, 3—5]. В этом методе измеряется форма застывшей после охлаждения висячей на конце образца капли.

б) Натекающей капли [5]. В этом, кратко описанном нами в [5] методе фотографируется последовательная серия состояний одной и той же капли в процессе ее натекания (удобно применить киносъемку, но можно пользоваться и фотосъемкой с короткими интервалами). Метод, примененный нами в [5], отличается от применения фотосъемки в методе висячей капли [3] тем, что в последнем случае снимается одно-два изображения капли, и не учитывается предел, к которому стремится поверхностное натяжение, рассчитанное по форме капли в процессе натекания.

в) Падающей капли. В этом методе [6] определяется вес упавшей капли.

Ввиду того что в современных монографиях (см., например, [1]) рассматривается лишь непрецезионное оформление метода висячей капли, мы считаем целесообразным подробнее остановиться на некоторых важных сторонах первых двух методов, приобретающих все большее значение для новой техники.

Метод висячей капли

В работе [3] определение поверхностного натяжения капли по ее форме при температурах, близких к комнатной, проводилось фотографическим путем. Определяются размеры и форма увеличенной в 10—30 раз проекции капли.

Метод позволяет различным образом определить поверхностное натяжение вещества капли по ее форме. Наиболее удобен следующий спо-

соб [3]. Если (рис. 1) расстояние, отвечающее наибольшему диаметру капл отложить по оси цилиндра, на конце которого образуется капля, начина от ее нижней оконечности, то перпендикулярная этой оси горизо тальная плоскость пересекает цилиндр на расстоянии d_e по диаметру d Величина $s=d_s/d_e$ является важной экспериментальной величиной, то ное определение которой лежит в основе рассматриваемого метода. Ка показано в названной работе

$$\sigma = \frac{pgd_e^2}{H}, \quad (1$$

где $p=\delta_1-\delta_2$ — разность в плотностях вещества капли и окружающе среды, т. е. эффективная плотность вещества; g — постоянная силы тяже ти 980,4 *дн/см*²; $1/H=f(s)$. Вывод уравнения (1 приведен в [3]. Возможность применения этог уравнения в большой мере зависит от точности с какой определены значения H как функции s Соответствующая таблица составлена в работе [3] В [1] она используется без ссылки на первоисточ ник [3].

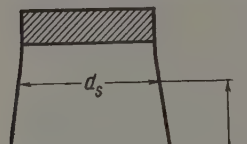


Рис. 1. Определение поверхностного натяжения методом висячей капли

Как подчеркивалось в [3], если линейные раз меры капли могут быть определены с вероятной ошибкой не больше 0,1%, то точность определе ния будет порядка $\pm 0{,}5\%$ от измеренных ве личин.

В 1948 г. было предложено [4] видоизмене ние метода висячей капли, основанное на том, что вместо фотографирования висячей капли (нахо дящейся при температуре, при которой определяется поверхностное натяжение) производится изучение формы застывшей капли при ком натной температуре. При этом делается допущение, что форма капли при застывании не меняется.

Ряду значений d_e, d_s и p для жидкой капли отвечает при комнатной температуре ряд D_e, D_s и P для твердой капли. Исходя из того, что «представляет большой интерес освободиться от фотографирования капли при высокой температуре», в [4] предложены уравнения, в которых вместо d_e, d_s, p фигурируют D_e, D_s и P. Так как для изотропных веществ 3-я степень линейного размера (диаметра) пропорциональна объему, а плотность обратно пропорциональна объему, то

$$\left(\frac{d_e}{D_e}\right)^3 = \frac{P}{p} \quad (2$$

или

$$d_e^2 = D_e^2\left(\frac{P}{p}\right)^{2/3}. \quad (3$$

Подставляя в уравнение (1), получаем

$$\sigma = P_{298}^{2/3} p_{ж(T_s)}^{1/3}\, g D_e^2 \left(\frac{1}{H}\right). \quad (4$$

Уравнение (4), предложенное в [4], имеет тот недостаток, что в него входит величина $p^{1/3}$, точное определение которой требует постановки специальных исследований либо плотности, либо коэффициента линейного расширения до температуры, при которой определяется поверхностное натяжение.

Ввиду этого в [4] вводится упрощение, а именно принимается, что $P_{298}^{2/3} p_{ж(T_s)}^{1/3} = P_{298}$, т. е. вводится ошибка за счет разницы $p_{ж(T_s)}^{1/3}$ и $P_{298}^{1/3}$. В этом случае получается:

$$\sigma = P_{298} g D_e^2 \left(\frac{1}{H}\right). \quad (5$$

На основе уравнения (5) в [4] приводятся найденные экспериментальные данные о поверхностном натяжении ряда веществ, плавящихся главным образом до 1000° С. Обращает на себя внимание крайняя неряшливость работы в экспериментальном отношении. Авторы подвергали нагреванию стержни различных материалов непосредственно воздействием на них пламени горелок. Это в какой-то мере могло быть допустимо в случае стекла (да и то нельзя не сделать оговорку о возможном влиянии на форму капли струи раскаленных газов горелки). Однако, как мы указывали, в [5] это совершенно недопустимо в случае могущих реагировать с газом металлов, например железа. Тем не менее, в [1] приводятся данные по определению этим методом поверхностного натяжения стали без упоминания о защите металла при высоких температурах (до 1500° С) от взаимодействия с воздухом. В отличие от [4] здесь признается, что таким методом можно получать лишь ориентировочные данные.

Метод висячей капли может быть сделан более точным [5], если:1) устранить допущенную в [4] ошибку, связанную с переходом от уравнения (4) к уравнению (5); 2) применить специальную аппаратуру для защиты препарата от химических взаимодействий со средой при высоких температурах, что может быть источником больших ошибок; 3) избежать погрешностей за счет образования не совсем равновесной капли.

Устранение неточностей уравнения (5). При переходе от твердого тела при 298° К к жидкому в точке плавления T_s, или наоборот, приходится считаться с двумя процессами: изменением объема твердого тела при нагревании до точки плавления ($\Delta V_{298}^{T_s}$) и изменением объема при плавлении (при T_s), т. е. $\Delta V_{\text{тв}}^{\text{ж}}$. Это обстоятельство требует введения в уравнение (4) двух поправочных множителей.

Первый из них может быть найден на основании закона Грюнайзена, из которого следует, что при нагревании металла от 0° К до температуры плавления T_s °К его объем увеличивается примерно на 7,6%. Отсюда мы можем вывести соотношение:

$$\frac{P_{298}}{P_{\text{тв}(T_s)}} = \frac{V_{\text{тв}(T_s)}}{V_{298}} = \frac{100 + 7{,}6\,\dfrac{T_s - 298}{T_s}}{100} = 1 + 0{,}076\,\frac{T_s - 298}{T_s} = a. \qquad (6)$$

Из (6) получаем, например, для меди ($T_s = 1356°$ К); $\frac{P_{298}}{P_{\text{тв}(T_s)}} = 1 + 0{,}076\,\frac{1058}{1356} = 1{,}059$. (Из экспериментальных данных это соотношение равно 1,065.) Введенное нами уравнение (6) позволяет, практически, обойтись без знания экспериментальных значений $P_{\text{тв}(T_s)}$, если известна точка плавления металла.

Второй поправочный множитель

$$1 + \Delta P_{\text{тв}}^{\text{ж}} = b \qquad (7)$$

оценить из общих соображений труднее, так как этот вопрос не был объектом должного внимания в теории твердого тела. В обобщающих теоретических работах он характеризуется довольно неточно. Так, например, в работе Я. И. Френкеля [7] указывается, что плавление металлических тел сопровождается увеличением объема около 10%.

Эта величина явно завышена.

К сожалению, надежных непосредственных измерений $\Delta V_{\text{тв}}^{\text{ж}}$ или $\Delta P_{\text{тв}}^{\text{ж}}$ нам обнаружить в литературе не удалось. Поэтому нами был проведен анализ подобных данных, полученных различными авторами для жидких и твердых тел при других температурах, построен график изменений объема и плотности тел в твердом и жидком состоянии и путем экстра-

поляции кривых к точке плавления были найдены соотношени $P_{\text{тв}\,(T_s)}\ /\ p_{\text{ж}(T_s)}$ (в точке плавления) и отсюда значения $\Delta P_{\text{тв}}^{\text{ж}}$. Рассчита ные нами величины приведены в табл. 1.

Таблица 1

В точке плавления	K	Na	Sn	Mg	Ag	Au	Cu	Fe
$P_{\text{тв}\,(T_s)}$	0,866	0,952	7,285	1,647	9,68	18,17	8,37	7,508
$P_{\text{ж}\,(T_s)}$	0,826	0,929	6,986	1,601	9,31	17,28	7,83	7,232
$P_{\text{т}}/p_{\text{ж}}=b$	1,048	1,025	1,042	1,026	1,039	1,051	1,068	1,039
ΔP	0,048	0,025	0,042	0,026	0,039	0,051	0,068	0,039

Как видно из таблицы, в среднем $b \approx 1{,}045$; таким образом, изменени плотности в точке плавления составляет в среднем 4—5%, т. е. вдво меньше величины, указанной в [7].

Теперь нетрудно вывести точное уравнение вместо (4) и рассчитать возможную ошибку с переходом к (5).

На основании (6)

$$P_{\text{тв}(T_s)} = \frac{P_{298}}{a}\,. \tag{8}$$

Но

$$p_{\text{ж}(T_s)} = \frac{P_{\text{тв}(T_s)}}{1+\Delta P_{\text{тв}}^{\text{ж}}} = \frac{P_{\text{тв}(T_s)}}{b}\,. \tag{9}$$

Из (8) и (9) получаем

$$p_{\text{ж}(T_s)} = \frac{P_{298}}{ab}, \tag{10}$$

т. е.

$$p_{\text{ж}(T_s)}^{1/3} = \frac{P_{298}^{1/3}}{(ab)^{1/3}}\,. \tag{11}$$

Из (4) и (11) следует

$$\sigma = \frac{P_{298}}{(ab)^{1/3}}\, g D_e^2 \left(\frac{1}{H}\right), \tag{12}$$

$$\sigma \simeq \frac{P_{298} g D_e^2 \left(\frac{1}{H}\right)}{\left[\left(1+0{,}76\left(\frac{T_s-298}{T_s}\right)\right) 1{,}045\right]^{1/3}} \simeq \frac{P_{298} g D_e^2 \left(\frac{1}{H}\right)}{\left[1{,}045+0{,}079\left(\frac{T_s-298}{T_s}\right)\right]^{1/3}} \tag{13}$$

Уравнение (12) за недостатком места без вывода и без оценки погрешностей при переходе от (4) к (12) было опубликовано нами в [5].

Из уравнения (6) видно, что $1<a<1{,}076$ для всех металлов с точкой плавления выше 298° K. Чем более тугоплавок металл, тем больше a. Это значит, что хотя, согласно закону Грюнайзена, коэффициент линейного расширения металла тем меньше, чем он более тугоплавок, как мы видим, на основании того же самого закона суммарное расширение от 298° K до точки плавления должно быть тем больше, чем более тугоплавок металл, вопреки тому, что иногда утверждается. У наиболее тугоплавких металлов $a = 1{,}07$, у меди $a = 1{,}059$.

Так как коэффициент b равен в среднем 1,045 и достигает максимума 1,07, то $(ab)_{\text{средн}}^{1/3} = 1{,}1^{1/3} = 1{,}036$ и $(ab)_{\text{макс}}^{1/3} \approx 1{,}15^{1/3} = 1{,}048$. Таким образом ошибка с переходом от уравнения (4) к уравнению (5) исправляется уравнениями (12) и (13); ее величина $\approx 4-5\%$ от значения σ для большинства металлов.

Специальная аппаратура для метода висячей капли, применявшаяся в нашем исследовании техника эксперимента.

а) О толщине образцов для измерения σ. Нами изучались металлы с различными точками плавления (в скобках °С): Sn (231,9); Bi (271,3); Ag (960,5); Au (1063,0); Cu (1083,2); Ni (1455); Fe (1535° С).

При проведении экспериментальной части исследования возникает, в числе других, очень важный вопрос, на который в работах [1—4] мы не находим ответа: какой толщины проволока или стержень должны быть взяты для образования капли. Ответ на этот вопрос можно дать в следующей форме. Уравнение (12) может быть представлено в виде

$$\sigma = kD_e^2\left(\frac{1}{H}\right), \tag{14}$$

$k = \frac{P_{298}g}{(ab)^{1/2}}$ и может быть вычислено заранее для данного вещества.

Так как наименьшие и наибольшие значения $(1/H)$ при разных отношениях D_s/D_e (как это следует из [3]) определяются величинами 0,3—0,8, то, решая уравнение (14) относительно D_e, получаем $D_e = \sqrt{\frac{\sigma}{k(1/H)}}$. Отсюда

$$D_{e\,\text{макс}} = \sqrt{\sigma/0{,}3k} \tag{15}$$

$$D_{e\,\text{мин}} = \sqrt{\frac{\sigma}{0{,}8k}}. \tag{16}$$

Зная порядок величины ожидаемого поверхностного натяжения, нетрудно рассчитать ориентировочные значения размеров капли, а отсюда d проволок, из которых удобно исходить. Если $d > D_{e\,\text{макс}}$ — капля такого диаметра будет неустойчива, будет образовываться перетяжка в нижнем конце расплавленного стержня. Если $d < D_{e\,\text{мин}}$ — капля для достижения предельных размеров «вынуждена» подниматься вверх по проволоке, что также связано с экспериментальными затруднениями, препятствующими достижению каплей правильной формы.

В табл. 2 приведены рассчитанные нами значения k, $D_{e\,\text{макс}}$ и $D_{e\,\text{мин}}$ для интересующих нас металлов. При этом мы учитываем имеющиеся литературные данные по ориентировочным величинам поверхностного натяжения этих веществ в разных интервалах температур.

Таблица 2

Металл	Sn	Fe	Cu	Ni	Bi	Ag	Au
k	6997	7450	8360	8426	9361	9947	18300
$D_{e\,\text{макс}}$, *мм*	4,9	7,9	6,6	8,3	3,5	5,8	4,5
$D_{e\,\text{мин}}$, *мм*	3,0	4,8	4,0	5,0	2,1	3,4	2,7

Наша практика показала, что при слишком малых диаметрах проволоки, равно как и при слишком больших, выходящих за пределы $D_{e\,\text{макс}}$ и $D_{e\,\text{мин}}$, получаются плохо сформировавшиеся капли, и подсчеты приводят к резко неправильным результатам. Для определения размеров капли мы поступали следующим образом. Полученные капли на металлических цилиндрических стерженьках укреплялись нами при помощи пластилина на специальный прибор, позволяющий осуществить поворот капли вокруг оси вращения. Шестью последовательными поворотами на 30° мы получали шесть проекций капли на плоскость пластинки фотоаппарата, и по полученным фотоснимкам находилось отношение D_s/D_e, необходимое для расчетов по уравнению (12) и его видоизменениям.

б) Об изготовлении образцов и аппаратуре для исследования поверхностного натяжения олова и висмута в точке плавления. Во избежание загрязнений при механической обработке для получения образцов нужного d мы действовали следующим образом: в нижней части стеклянной (стекл пирекс) трубочки диаметром 8—10 *мм* оттягивался капилляр $D_{e_{мин}} < d < D_{e_{макс}}$ и длиной 30—40 *мм* с запаянным снизу концом. Исследуемое вещество (спектрально чистый металл) в количестве нескольких граммов помещалось в трубку с капилляром, в которой создавался высокий вакуум. С нагреванием трубки металл плавится и заполняет как капилляр так и нижнюю часть трубки. Окисные пленки всплывают в широкую часть трубки, капилляр же заполняется чистым металлом. По охлаждении трубки до комнатной температуры, обломив нижний конец капилляра, мы обнажаем кончик металла длиной 5—8 *мм*, представляющий собою образец, готовый для измерения поверхностного натяжения. Определение σ проводилось в приборе (рис. 2), нагреваемом в глицериновой или воздушной бане. Прибор откачивался, затем в него вводился специально очищенный аргон, после чего баня нагревалась. При температуре бани на несколько градусов, превышающей точку плавления металла, на кончике стерженька начинала образовываться капля (рис. 3). Аппаратура должна позволить тонко регулировать нагрев и после достижения стержнем температуры плавления тела снижать избыточную против последней, температуру, во избежание потери капли вследствие падения. Так как по мере натекания капли значения D_e увеличиваются, а следовательно, и расчетные значения σ, то наиболее правильными следует считать максимальные значения σ, полученные для разных капель одного и того же вещества. В случае тугоплавких материалов, позволяющих применение оптического пирометра, управление процессом образования капли облегчается (см. ниже), и более легко получаются повторяющиеся значения. Олово же, как это давно известно, является ярким примером металла, измерение поверхностного натяжения которого затруднено (см., например, [8]).

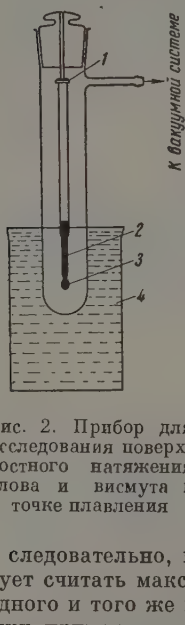


Рис. 2. Прибор для исследования поверхностного натяжения олова и висмута в точке плавления

Это вызвано, по-видимому, многими причинами, в том числе малой упругостью разложения окислов, и особенно, высоким значением межатомных сил в жидком олове в точке плавления, в связи с высоким значением энергии атомизации (72 *ккал/г-атом*). В [8] удовлетворительные результаты удавалось получить другим методом лишь выше 800° С.

В отличие от других металлов, в случае олова поэтому слишком тонкие стержни дают значительно заниженные значения σ. Так, при $d=2{,}63$ *мм* была найдена $\sigma=245$ *эрг/см*^{2}, при $d=3{,}12$ *мм*, уже $\sigma=277$, при $d=3{,}66$ *мм* $\sigma=298$, при $d=3{,}87$ *мм*, $\sigma=432$ *эрг/см*^{2}. Значению $d_{макс} = 4{,}93$ *мм* отвечало бы экстраполированное $\sigma=650$ *эрг/см*^{2}. Возможно, что это случайно, но развитый нами более прецизионный метод натекающей капли [5] дает близкое к последнему значение σ (см. ниже).

Для висмута было получено значение $\sigma=269$ *дин/см*.

Измерение σ для тугоплавких металлов. Яркостная температура измерялась оптическим пирометром. Нагрев производился в индукционной высокочастотной печи (300 *кгц*). Схема прибора показана на рис. 4. Стерженек спектрально чистого металла укреплялся на танталовом цилиндре — нагревателе.

Для успешной работы обязательно, чтобы наиболее высокая темпера

ура возникала в самой нижней точке стержня. В противном случае оплы-
ющие верхние части стержня будут стекать вниз и застывать на нижнем
онце в виде неправильно сформированных капель. Во избежание этого
адо выводить верхнюю часть стерженька за пределы нагревателя, чтобы
еплоотдача этой части стержня понижала ее температуру. С другой сто-
оны, необходимо так помещать стержень, чтобы его нижний конец нахо-
ился в самой горячей зоне нагревателя. Нагреватель укреплялся нами
а вольфрамовой проволоке в зоне индуктора, внутри кварцевого прибора.

Рис. 3. Капля олова

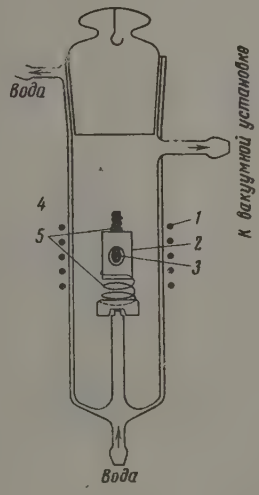


Рис. 4. Прибор для исследования поверхностного натяжения тугоплавких металлов

истема несколько раз промывалась хорошо очищенным аргоном, с после-
ующей откачкой до 30—40 *мм* и т. д. и наполнением прибора аргоном
о 1 *атм*. Наблюдение за образованием капли производилось через отвер-
тие в нагревателе при помощи катетометра с фильтром. Очень важно,
тобы печь позволяла уверенную тонкую регулировку температуры, во
збежание потери капли.

За 5—10° до точки плавления надо остановить нагрев, проверить тем-
ературу стержня и осторожно довести ее до точки плавления в самом ниж-
ем конце (при этом приходится учитывать поправку на переход от ярко-
тной к истинной температуре [9]).

Таким образом были получены капли Ag, Au, Cu, Fe. Так как в нашем
аспоряжении не всегда были стерженьки необходимого диаметра, то
ледует отметить поведение образцов, в зависимости от диаметра (резуль-
аты сведены в табл. 3).

Таблица 3

Металл	$D_{мин}$	$D_{макс}$	D, *мм*	$s=\frac{D_s}{D_e}$	$1/H$	σ, *дин/см*
Ag	3,4	5,8	2,81	0,613	0,997	785
Au	2,7	4,5	2,34	0,834	0,513	754
Cu	4,0	6,6	5,05	0,836	0,509	1085
Ni	5,0	8,3	7,02	0,894	0,423	1756
Fe	4,8	7,9	5,55	0,785	0,603	1384

В случае серебра и золота стерженьки, имевшиеся у нас, были тоньше м нимального $D_{мин}$. В соответствии с ожиданиями капля, натекая, медлен поднималась по стержню, меняя положение в нагревателе, что затрудня и натекание и наблюдение и, вероятно, снижало σ. В случае меди и желе натекание проходило нормально.

Капля никеля получалась в тех же условиях, но без нагревате Стерженек подвешивался на нити в зоне индуктора. Для создания пер пада температуры ему придавалась определенная форма (рис. 5), приче верх был меньшего диаметра, чем низ, и име меньшую температуру.

Рис. 5. Стерженек Ni, из которого натекала капля

Данные для тугоплавких металлов довольн близки к приводимым в литературе, что указывае на возможность практического использования, не смотря на сделанные выше оговорки, метода вися чей капли в случае тугоплавких металлов.

Метод натекающей капли

Этот метод был разработан нами в результат затруднений, вызванных попытками измерения по верхностного натяжения олова методом висячей кап ли. Во избежание произвольного прекращения на грева и для нахождения поверхностного натяжения по величине предела, к которому стремится ряд значений поверхностного натяжения, вычисленны по мере формирования натекающей капли, мы при менили путь последовательного фотографирования капли вплоть до ее отрыва с одновременным замером температур в целях контроля их постоянства. Эти данные приведены нам в [5] для случая олова.

За недостатком места, воспроизводить цифровые данные (для олова $\sigma = 610—630$ *дин/см*) мы не будем, отсылая читателя к [5].

Несколько слов следует сказать о технике эксперимента. В [5] данны были получены с применением аппарата «Экзакта» с кольцами (перед объе ктивом). Съемка велась с расстояния 200 *мм* и других. Позже, для тех же целей мы провели опыты по применению камеры типа «Робот». По-видимому, целесообразно использование камеры «Робот — Роял» и «Старт» а также кинокамер, оборудованных для микросъемки.

Очень серьезный вопрос о конструкциях кварцевых приборов-нагре вателей для высоких температур, необходимых для правильного замера температур, важен не только для измерений поверхностного натяжения но и для определения энергии атомизации простых веществ и других выходит за рамки данной статьи и будет кратко освещен особо.

Выводы

1. Предложено точное выражение σ для высокотемпературного метода висячей капли.

2. Разработано более точное, чем описанное в новейшей литературе оформление метода висящей капли, что сделало целесообразным опубли кование более подробных деталей нашей методики.

3. Разработан высокотемпературный метод натекающей капли с при менением фото- или киносъемки последовательного ряда капель и на хождением предела, к которому стремится σ, расчетное для ряда.

4. Метод натекающей капли может удобно комбинироваться в одном и том же опыте с методом падающей капли. При этом должно возникнуть большое преимущество проверки данных двумя методами в одном опыте

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
26.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

Л. Л. Кунин, Поверхностные явления в металлах, Металлургиздат, М., 1955.
Н. К. Адам, Физика и химия поверхностей, М., 1947.
J. M. Andreas, E. A. Hauser, W. P. Tucker, J. Phys. Chem., **42**, 1001, 1938.
J. Davis a. F. E. Bartels, Analyt. Chem., **20**, 1182, 1948.
В. И. Смирнова и Б. Ф. Ормонт, Докл. АН СССР, **82**, 751, 1952.
P. H. Keck a. W. van Horn, Phys. Rev., 1953.
Я. И. Френкель, Успехи физ. наук, **30**, 32, 1946.
G. Dratha. F. Sauerwald, Z. anorgan. Chem., **162**, 301, 1927.
Г. Рибо, Оптическая пирометрия, Техтеоретиздат, М.— Л., 1934.

DETERMINATION OF THE SURFACE TENSION OF SUBSTANCES AT HIGH TEMPERATURES BY MEANS OF THE PENDANT AND CREEPING DROP METHODS

V. I. Smirnova and *B. F. Ormont* (*Moscow*)

Summary

A detailed description has been given of the authors' precision modification of the endant and creeping drop methods for determining the surface tension σ of substances. his includes: 1) derivation of an accurate expression of calculating σ for the high tempe-ature pendant drop method, 2) development of an arrangement for the pendant drop etermination giving more accurate results than the set-ups described in recent litera-ure, 3) development of a high temperature creeping drop method in which photographs cinematographs are taken of a sequence of drops and the limit is determined to which calculated tends for the series of consecutive drops. 4) The pendant and falling rop methods may be conveniently combined in the same experiment so that results obtained y both methods separately may be checked. Such work is being carried out at present the authors' laboratory.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ АДСОРБЦИОННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ

I. Pd — Ag-КАТАЛИЗАТОРЫ НА СИЛИКАГЕЛЕ

А. А. Алчуджан и М. А. Мантикян

В работах одного из авторов было установлено резкое отравляющ действие водорода на губчатый палладиевый катализатор в отношени гидрирования бензола [1]. Поскольку при этом исчезает парамагнетиз палладия, была высказана мысль о симбатно изменяющейся связи межд магнитными и каталитическими свойствами системы Pd—H. Так ка аналогично водороду Ag, Cu и Au при введении в палладий также унич тожают парамагнетизм последнего (примерно при таких же количества названных металлов, как и водорода), было сделано предположение, чт введение Ag, Cu и Au в палладий должно уменьшать и, наконец, уничто жить каталитическую активность последнего в отношении гидрировани бензола [2]. Впоследствии было показано, что Ag и Cu действительн уничтожают каталитическую активность чистого металлического палладие вого катализатора в отношении гидрирования бензола, однако золот в этом случае оказывается практически инертным [3].

Было также установлено, что водород, резко подавляющий активност губчатого палладиевого катализатора, очень незначительно снижает ак тивность более дисперсной палладиевой черни [4]. Это было объяснен тем, что подавление активности палладия водородом связано с отдаче электронов последнего на s—d-уровни палладия, и так как губчатый па ладий более кристалличен, чем палладиевая чернь, то происходит внедр ние водорода в кристаллическую решетку. Отсюда был сделан выво что гидрирование бензола происходит на ряде активных мест паллади обладающих различной структурой и находящихся в различных физ ческих состояниях. Различные по структуре активные места отравляют водородом в различной степени, так как, по-видимому, электроны вод рода могут перейти на электронные уровни Pd, если последний находит в более окристаллизованном виде. В случае палладиевой черни активн места, по-видимому, представляют группу малоорганизованных атом палладия [2].

С вышеизложенной точки зрения представляет интерес изучение де ствия Ag, Cu и Au на палладий в разведенных слоях, в виде так называ мых адсорбционных катализаторов при той же реакции гидрирования бе зола. Такое изучение представляет и общий интерес. Настоящая рабо посвящена данному вопросу.

В литературе появилось несколько работ И. А. Зубовича, посвященных изучен смешанных адсорбционных катализаторов; Pt—Ag, Pt—Au, Pd—Ag, Pd — Au и Pt— на сульфатах щелочноземельных металлов [5]; Pt — Ag, Pt — Au, Pt — Cu, Pd Ag, Pd — Au, Pd — Cu, Pt — Pd на карбонатах щелочноземельных металлов Pt — Cu на $SrSO_4$ [6] в отношении разложения H_2O_2 и Pt — Ag, Pd — Ag, Pt — A Pd — Au и Pt — Pd на сульфатах щелочноземельных металлов [7]; Pt — Cu, Pt Ag, Pt — Au, Pd — Cu, Pd — Ag, Pd — Au, Pt — Pd на карбонатах щелочноземел ных металлов и Pt — Cu и Pd — Cu на $BaSO_4$ [8] в случае восстановления $м$-нит фенола. Эти работы имеют много общего с проводимыми нами работами.

Экспериментальная часть

Метод изучения активности адсорбционных катализаторов гидрирования и аппаратуры. Активность палладиевого и Pd—Ag адсорбционных катализаторов гидрирования определялась изменением скорости гидрирования бензола, которое производилось струйным методом, выражалась в процентах гидрирования бензола в циклогексан. Периодически определялся коэффициент преломления катализата и по таблице «состав бензол-циклогексановой смеси — коэффициент преломления» А. А. Введенского [9] рассчитывался процент гидрирования.

Применявшаяся аппаратура была цельнопаянной и напоминала ту, которой пользовались В. Р. Жаркова и А. В. Фрост [10] и А. А. Алчуджан и А. В. Фрост [1].

Исходные вещества. Водород получался электролизом раствора едкого кали, хорошо очищался и тщательно высушивался, как в работах [1, 10]. Примененный бензол был свободен от тиофена и имел следующие физические константы: т. кип. 80,1—80,2° С; $n_D^{20} = 1{,}5011$; $d_4^{20} = 0{,}878$.

Носитель. Носителем служил силикагель. Силикагель, изготовляемый промышленностью, просеивался, и отбиралась фракция с размерами зерен от 0,12 до 0,20 *мм*; она промывалась химически чистой, кипящей соляной кислотой, а затем водой до удаления ионов хлора. Обработанный таким образом силикагель прокаливался в муфельной печи при 500° С в течение 2 час. и хранился в закупоренных сосудах. Поверхность этого образца силикагеля, определенная по адсорбции паров азота при —195 °С, равна 380 $м^2/г$ *.

Специальным опытом было установлено, что данный образец силикагеля является совершенно неактивным по отношению к реакции гидрирования бензола.

Катализатор и метод его приготовления. Были приготовлены и испытаны Pd — Ag адсорбционные катализаторы, а для сравнения также адсорбционные катализаторы, содержащие только палладий.

Исходным пропитывающим раствором служил аммиакат палладия $[Pd(NH_3)_4](NO_3)_2$. Для приготовления раствора палладия чистая металлическая палладиевая проволока растворялась в химически чистой, перегнанной, кипящей, концентрированной азотной кислоте. Полученный раствор разбавлялся водой, и к нему приливался водный раствор аммиака. Раствор аммиаката серебра $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ получался добавлением раствора аммиака к раствору химически чистого $AgNO_3$ в бидистилляте.

В настоящей работе были использованы катализаторы, приготовленные методом совместной адсорбции аммиакатов палладия и серебра. Для этого навеска силикагеля смачивалась избытком воды, после чего при интенсивном размешивании к нему приливался раствор аммиакатов палладия и серебра, приготовлявшийся смешением растворов указанных солей в нужном соотношении. После того как адсорбция практически заканчивалась (при этом обычно адсорбировалось ~98% соли), растворитель медленно и возможно полнее выпаривался при непрерывном размешивании на водяной бане. Таким образом высушенный катализатор досушивался в сушильном шкафу при температуре не выше 110° С. Катализатор помещался в змеевиковый реактор и подвергался восстановлению в токе водорода при 250° С в течение 3 час., при скорости струи водорода 2,58 *л/час*. Специально было установлено, что в этих условиях восстановление вполне заканчивалось. Непосредственно после восстановления катализатор в этом же реакторе подвергался испытанию.

Условия гидрирования бензола. Активность катализаторов изучалась при одинаковых условиях гидрирования бензола: при 175° С, соотношении $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$ и скорости водорода $v_{H_2} = 0{,}72$ *л/час*, за исключением оговоренных случаев. Общее давление H_2, паров C_6H_6 и C_6H_{12} равнялось 680 *мм* рт. ст.

Были испытаны три серии катализаторов, отличавшихся друг от друга количеством постоянного компонента — палладия. Изложение полученных результатов приводится ниже.

Катализаторы первой серии, содержащие 1,0% Pd от веса SiO_2 и переменные количества Ag. Катализаторы первой серии (№ 1—11) содержали 1,0% палладия по отношению к весу носителя и переменные количества серебра. Из них катализатор № 1 содержал только палладий. Катализаторы № 2—11 содержали соответственно 2,0; 3,0; 5,0; 8,0; 20,0; 33,3; 50,0; 63,6; 75,0 и 90,0 ат.% серебра от суммы палладия и серебра. Для изучения этих катализаторов брались навески в расчете на 1 *г* силикагеля. Так как характер изменения скорости гидри-

---

* Определение сделано Е. В. Храповой в лаборатории адсорбции проф. А. В. Киселева в МГУ, за что мы выражаем им свою благодарность.

рования по времени заметно не отличался друг от друга, то для приме приводятся данные только для катализаторов № 1 и 6, представленн на рис. 1. Кривая *1*, рис. 1 выражает изменение активности катализато № 1. Как видно из этой кривой с течением времени скорость гидрир вания повышается, достигает максимума и затем, снижаясь после 5-ча работы, устанавливается на постоянном уровне. Такая установившая скорость и принимается во всех опытах как активность данного катал затора. Изменение активности катализатора № 6 выражено кривой рис. 1. Причина существования как восходящей, так и нисходящей част обеих изотерм пока окончательно не выяснена, но, вероятно, это связа как с действием компонентов реакции, так и перегруппировкой атом палладия и серебра.

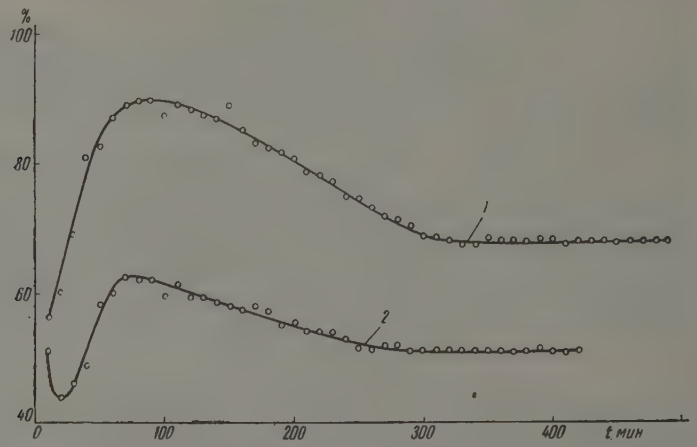


Рис. 1. Зависимость скорости гидрирования от времени: *1* — катализатор № 1 (1,0% Pd от веса SiO_2); *2* — катализатор № 6 (1,0% Pd от веса SiO_2; Pd : Ag = 4 : 1)

Кривая изменения активности по мере увеличения процентного соде жания серебра в Pd—Ag адсорбционных катализаторах данной сери представлена на рис. 3 (см. кривую *1*). Как видно из этой кривой, по мер увеличения содержания Ag активность сначала возрастает (в 1,4 раза при содержании 3,0 ат.% Ag достигает максимума, а затем уменьшаетс и при содержании 90,0 ат.% Ag становится равной нулю.

В этой серии катализаторов заполнение поверхности является на большим из изучавшихся нами катализаторов. Оно составляет для кат лизатора, содержащего только Pd (1,0% от веса SiO_2), 0,0087 и при ма симальном содержании Ag (1,0% Pd от веса SiO_2; Pd : Ag=1 : 9) 0,0909. С гласно рентгенографическому изучению Pd—SiO_2 катализаторов, с удел ной поверхностью SiO_2 ~300 $м^2/г$ и содержащих 0,18 и выше % Pd от ве SiO_2, приведенные в работе В. М. Грязнова, Ю. П. Симанова, Л. К. Ус вой и А. В. Фроста [11], такие катализаторы содержат на поверхнос SiO_2 кристаллический Pd. Размеры кристаллитов Pd на катализатор содержащем 1,0% Pd от веса SiO_2 по их определению, лежат в предела 232—245 Å. Однако этим мы не утверждаем, что весь Pd находился кристаллическом состоянии. Имея все это в виду, интересно заметить, ч уменьшение активности по мере увеличения содержания Ag в данно случае происходит примерно так же, как и в случае Pd—Ag катализатор без носителя [3], если не считать того обстоятельства, что в случае Pd-

SiO_2 обнаружен незначительный максимум активности при 3,0 ат.% серебра в катализаторе.

Катализаторы второй серии, содержащие 0,2% Pd от веса SiO_2 и переменные количества серебра. Катализаторы второй серии содержали 0,2% Pd по отношению к весу носителя. Они пронумерованы от № 12 до № 20. Катализатор № 12 содержал только палладий. Катализаторы № 13—20 содержали соответственно 2,0; 5,0; 8,0; 20,0; 33,3; 50,0; 71,4 и 90,0 ат.% Ag от суммы палладия и серебра. Навески катализаторов равнялись 10 *г* в расчете на силикагель. Заполнение поверхности в этой серии составляет для катализатора, содержащего только Pd (0,2% от веса SiO_2), 0,00174 и при максимальном содержании Ag (0,2% Pd от веса SiO_2; Pd : Ag = 1 : 9) 0,01818. Результаты

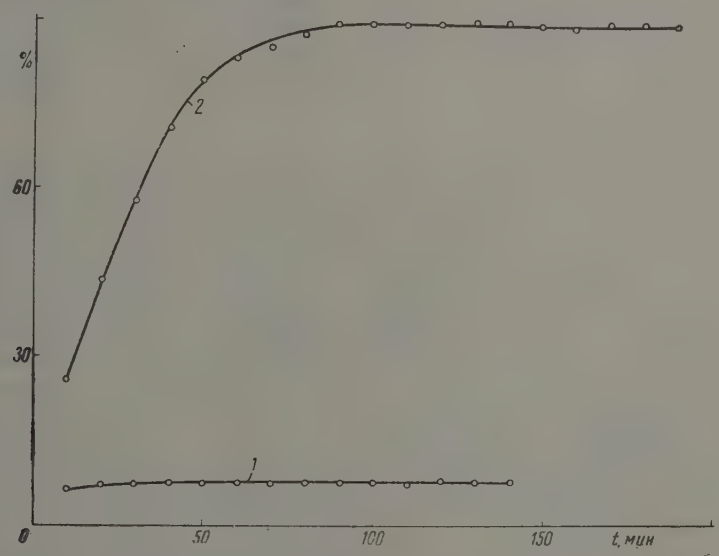


Рис. 2. Зависимость скорости гидрирования от времени: *1* — катализатор № 12 (0,2 % Pd от веса SiO_2); *2* — катализатор № 16 (0,2% Pd от веса SiO_2; Pd : Ag =4 : 1)

исследования активности катализаторов № 12 и 16 представлены на рис. 2. Кривая *1* рис. 2 выражает изменение активности катализатора № 12, содержащего лишь 0,2% Pd от веса SiO_2, а кривая *2* рис. 2 — катализатора № 16. Приведенные кривые показывают, что в разбавленных адсорбционных слоях постоянство активности достигается значительно быстрее, чем в более концентрированных (ср. кривые *1* и *2* рис. 1 с кривыми *1* и *2* рис. 2), и что активность катализатора, содержащего разбавленный слой Pd—Ag, с течением времени возрастает и достигает постоянного уровня, более не снижаясь, как это имеет место в случае катализаторов, содержащих более концентрированные слои. Из кривой *2* рис. 3 видно, что катализатор, содержащий только Pd, обладает небольшой активностью (7,67% гидрирования), но по мере увеличения содержания Ag активность Pd—Ag адсорбционных катализаторов данной серии резко возрастает и при содержании 20,0 ат.% Ag достигает максимума (88,8%, возрастание ~12 раз) и затем, уменьшаясь, при 90,0 ат.% Ag становится равной ~4,0%. Эти данные показывают, что при разведении адсорбционного слоя в пять раз активирующее действие серебра значительно возрастает, а дезактивирующее, наоборот, убывает (ср. кривые *1* и *2* на рис. 3).

Катализаторы третьей серии, содержащие 0,1 Pd от веса SiO_2 и переменные количества серебра. Были проведены опыты с разбавленными в 10 раз слоями Pd по сравнению с катализаторами первой серии. Все катализаторы третьей серии (№ 21—25) содержали 0,1% Pd от веса носителя. Катализатор № 21 содержал только Pd, № 22—25 содержали соответственно 20,0; 27,0; 33,3 и 50,0 ат.% Ag суммы палладия и серебра. Навески катализаторов брались в количестве 10 *г* в расчете на силикагель. Степень заполнения катализатора, содержащего только 0,1% Pd от веса SiO_2, 0,00087, а при максимальном заполнении Ag (0,1% Pd от веса SiO_2; Pd : Ag = 1 : 1) 0,00178. Кривая изменения активности этих катализаторов в зависимости от содержания Ag в них приведена на рис. 3 (кривая 3). Необходимо особо отметить, что катализатор, содержащий 0,1 вес. % Pd и являющийся почти неактивным (3,9% гидрирования), сильно активируется введением серебра. И в этом случае, как и в предыдущем, максимальное возрастание активности при введении серебра составляет значительную величину (не менее 12 раз *). При увеличении количества серебра после достижения максимальной активности, последняя понижается заметно менее резко, чем в предыдущих случаях.

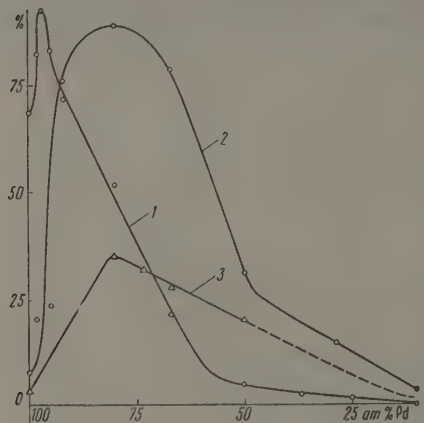


Рис. 3. Зависимость каталитической активности от состава Pd — Ag катализаторов: *1* — 1,0 вес. % Pd, навеска катализатора 1 *г* в расчете на SiO_2 (№ 1—11); *2* — 0,2 вес. % Pd, навеска катализатора 10 *г* в расчете на SiO_2 (№ 12—20); *3* — 0,1 вес.% Pd, навеска катализатора 10 *г* в расчете на SiO_2 (№ 21—25)

Кинетика гидрирования бензола на адсорбционных Pd—Ag катализаторах на SiO_2. Параллельно с исследованиями активности Pd — Ag адсорбционных катализаторов проводилось специальное изучение зависимости скорости гидрирования бензола от концентрации H и C_6H_6 и определение кажущейся энергии активации реакции на вышеуказанных контактах.

Кинетика гидрирования бензола на Pd, нанесенном на SiO_2, изучалась В. М. Грязновым, Л. К. Усовой и А. В. Фростом [12], однако только при одной температуре (168° С). Они установили, что гидрирование бензола в стехиометрической смеси с водородом, и более богатых водородом ($H_2 : C_6H_6 \geqslant 3$), протекает как реакция нулевого порядка, а в случае смесей, обедненных водородом ($H_2 : C_6H_6 \leqslant 3$), скорость гидрирования уменьшается с уменьшением парциального давления.

Более подробное исследование кинетики гидрирования бензола нами проводилось на катализаторах № 1, 7, 12, 15, 17 и 18. При этом скорость струи водорода менялась в пределах от 0,49 до 3,12 *л/час*, температура варьировалась от 135 до 190°С, а объемное соотношение $H_2 : C_6H_6$ — от 8 : 1 до 2 : 1.

Для примера приводятся результаты исследования кинетики гидрирования бензола на некоторых катализаторах (табл. 1, 2 и 3).

Из табл. 1 видно, что при постоянном объемном соотношении водорода к бензолу изменение времени контактации при данной температуре практи

* За недостатком экспериментальных данных точное значение максимума активности нами не установлено.

Таблица 1

Зависимость скорости гидрирования бензола на катализаторе № 7 (1,0% Pd от веса SiO_2; 66,7 ат. % Pd и 33,3 ат. % Ag) от времени контактации при $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$, в интервале температур 135—190° С

°С	v_{H_2}, *л/час*	% гидрирования бензола	$k \cdot 10^2$	°С	v_{H_2}, *л/час*	% гидрирования бензола	$k \cdot 10^2$
	1,48	2,42	0,74		3,12	5,34	3,33
135	0,72	4,36	0,63		2,58	6,40	3,29
	0,49	6,99	0,70	175	1,48	10,51	3,22
			0,69		0,72	21,40	3,10
					0,49	32,77	3,27
	3,12	2,42	1,51				3,24
	2,58	2,81	1,45				
155	1,48	4,56	1,40		3,12	5,72	3,57
	0,72	9,02	1,31		2,58	6,70	3,45
	0,49	13,47	1,34	190	1,48	11,72	3,59
					0,72	23,23	3,37
			1,40		0,49	34,04	3,40
							3,48

чески не влияет на величину константы скорости реакции k. Аналогичные результаты получены и на катализаторах № 1, 12, 15, 17 и 18.

Таким образом константа скорости реакции также не зависит от соотношения $H_2 : C_6H_6$ в пределах от 8:1 до 2:1.

Обобщая результаты исследования кинетики гидрирования бензола, видим, что как на Pd адсорбционных катализаторах, так и на различных по составу Pd—Ag адсорбционных катализаторах, в случае смесей с соотношением $H_2 : C_6H_6$ в пределах от 8 : 1 до 2 : 1 эта реакция протекает по нулевому порядку как по водороду, так и по бензолу.

Таблица 2

Зависимость скорости гидрирования бензола на катализаторе № 7 от соотношения $H_2 : C_6H_6$ при v_{H_2}=0,72 *л/час* и 175 °С

$H_2 : C_6H_6$	% гидрирования бензола	$k \cdot 10^2$
8 : 1	43,08	3,12
6 : 1	33,69	3,25
4 : 1	21,40	3,10
3 : 1	15,99	3,08
2 : 1	10,40	3,01

Как видно из табл. 4, для каждой серии Pd—Ag адсорбционных катализаторов с одинаковым заполнением палладия, но различным соотношением Pd:Ag кажущаяся энергия активации реакции гидрирования бензола практически не меняется, хотя активность этих катализаторов обнаруживает резкие изменения. При этом при данном заполнении катализатора палладием введение серебра практически не влияет на кажущуюся энергию активации реакции.

Обсуждение результатов

Изучение Pd + Ag—SiO_2 катализаторов обнаруживает интересное своеобразие. Каталитически неактивное в отношении гидрирования бензола серебро, при введении в состав катализатора в случае большого заполнения поверхности SiO_2 палладием (1,0% Pd от веса SiO_2), по мере увеличения содержания Ag лишь незначительно активируя катализатор (при введении до 3,0 ат.% Ag), в основном дезактивирует его при этом очень резко (кривая *1* рис. 3), аналогично тому, как действует Ag на палладиевый катализатор без носителя. Однако в случае малых заполнений поверхности SiO_2 палладием введение Ag резко увеличивает активность катализатора, и при содержании 0,2% Pd от веса SiO_2 активность возрастает при введении вплоть до 20,0 ат.% Ag, а при увеличении содержания Ag

Таблица 3

Зависимость скорости гидрирования бензола на катализаторах, содержащих 0,2% Pd к весу SiO_2, от состава бензоло-водородной смеси, при 175 °С

№ катализатора	Состав катализатора		v_{H_2}, л/час	$H_2 : C_6H_6$	% гидрирования бензола	$k \cdot 10^2$
	Pd, ат. %	Ag, ат. %				
15	92,0	8,0	1,48	8 : 1	77,78	11,90
				6 : 1	57,22	11,73
				4 : 1	37,86	11,62
				3 : 1	28,27	11,59
				2 : 1	17,85	10,98
17	66,7	33,3	1,48	8 : 1	70,28	10,74
				6 : 1	54,26	11,12
				4 : 1	38,83	11,72
				3 : 1	25,29	10,37
				2 : 1	16,54	10,17
18	50,0	50,0	0,72	8 : 1	62,22	4,51
				6 : 1	44,95	4,34
				4 : 1	30,93	4,48
				3 : 1	22,43	4,33
				2 : 1	16,09	4,66

Таблица 4

Данные по кинетике гидрирования бензола на Pd и Pd — Ag адсорбционных катализаторах

№ катализатора	Вес. % Pd к весу SiO_2	Состав катализаторов		135 °С $\lg k_0$*	155 °С $\lg k_0$*	175 °С $\lg k_0$*	190 °С $\lg k_0$*	E, кал/моль
		Pd, ат. %	Ag, ат. %					
1	1,0	100,0	—	3,71	3,79	3,86	3,76	9865
7		66,7	33,3	3,17	3,23	3,37	3,23	10053
								9959
12	0,2	100,0	—	2,02	1,96	1,97	2,00	7795
15		92,0	8,0	2,91	2,93	2,92	2,90	7710
17		66,7	33,3	2,89	2,92	2,93	2,89	7757
18		50,0	50,0	2,45	2,46	2,51	2,49	8451
								7928

* Во всех случаях $\lg k_0$ вычислен по усредненным энергиям активаций.

активность катализатора резко снижается. Наконец, замечательно, чт катализатор, содержащий лишь 0,1% Pd от веса SiO_2 и обладающий очен незначительной активностью, сильно активируется серебром. В это случае по мере увеличения содержания Ag активность катализатора воз растает, достигает максимума и затем начинает снижаться, но не так резко как в случае катализаторов с большими заполнениями Pd.

В работах И. А. Зубовича [5—8] при введении неактивных добавок каталитически активным веществам на поверхности сульфатов и карбо натов щелочноземельных металлов всегда наблюдалось снижение акти ности катализатора, кроме катализаторов Pd + Au — $BaSO_4$ в случае раз ложения H_2O_2 и Pd + Au — $BaSO_4$ и Pd + Au — $BaCO_3$ в случае восстановл ния *м*-нитрофенола. В этих случаях по мере увеличения содержания A активность катализаторов возрастает, достигает максимума и затем сни жается. Однако инактивность Au, а также Cu в отношении разложени H_2O_2 не достоверна [13, 14]. В случае же катализатора Pt + Au — BaS

Pt + Au — $BaCO_3$ при восстановлении *м*-нитрофенола введение переменных количеств Au практически не влияет на активность катализаторов. В нашей работе четко установлено как активирующее, так и дезактивирующее действие каталитически неактивной в отношении данной реакции добавки и зависимость этого действия от степени заполнения поверхности носителя каталитически активным веществом.

В работе И. А. Зубовича наблюдалось также, что при введении Ag в Pd — $BaSO_4$ катализаторы активность последних по мере увеличения содержания Ag снижается (дезактивирование активным в отношении разложения H_2O_2 серебром активного же Pd), а затем возрастает (за счет активного для данной реакции серебра). Введение Ag в Pd—$BaCO_3$ такого токсического действия не оказывает. Последнее было объяснено поляризующим и деформирующим действием носителя [5, 6]. Нам кажется, что в таких случаях прежде всего следует учесть изменения степени заполнения поверхности носителя активным веществом, что, возможно, и имело место при переходе от $BaSO_4$ к $BaCO_3$.

Причину обнаруженного нами действия серебра на активность Pd—SiO_2 катализатора пока трудно объяснить. Дезактивирующее действие Ag на Pd катализаторы без носителя нами было объяснено снижением парамагнетизма палладия [3]. В данном случае мы не располагаем данными об изменении парамагнетизма Pd—Ag в адсорбционных слоях. Однако трудно представить, что наблюдаемая картина изменения активности Pd+Ag—SiO_2 катализаторов не является следствием взаимодействия Pd и Ag, так как золото в аналогичном случае ведет себя иначе *.

Мы полагали, что взаимодействие Pd с Ag на SiO_2 и изменение активности этих катализаторов могли бы отразиться на кинетике и кажущейся энергии активации реакции гидрирования бензола на Pd + Ag — SiO_2 катализаторах. Однако изучение кинетики реакции показало, что как на Pd — SiO_2, так и на Pd + Ag— SiO_2 катализаторах, эта реакция протекает по нулевому порядку как по водороду, так и по бензолу. Кажущаяся энергия активации реакции при данном заполнении поверхности SiO_2 палладием не меняется при внесении в катализатор переменных количеств серебра, причем как в области возрастания, так и снижения активности катализатора, происходящих за счет внесения серебра. Получается впечатление, что по мере увеличения содержания Ag сначала активная поверхность возрастает, достигает максимума и затем уменьшается без изменения энергетического состояния катализатора. В известной мере об этом говорит тот факт, что по мере увеличения содержания серебра в катализаторах с содержанием 0,2% Pd от веса SiO_2 при постоянной кажущейся энергии активации предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса k_0 возрастает, достигает максимума и затем снижается. Интересно отметить, что для катализаторов, содержащих 0,2% Pd от веса SiO_2, в одном случае при содержании 8,0 ат.% Ag, в другом 33,3 ат.% Ag, k и k_0 одинаковы, хотя активность первого катализатора находится в восходящей ветви, а второго — в нисходящей ветви кривой изменения активности по мере увеличения содержания серебра.

Укажем, что обнаруженный нами случай взаимной связи кажущейся энергии активации и предэкспоненциального множителя является случаем классического промотирования [15].

Наконец, следует указать, что характер изменения активности Pd+Ag—SiO_2 катализаторов, как установлено нами, зависит от способа введения Pd и Ag на поверхности SiO_2. Этому вопросу посвящается отдельная статья.

Более подробное обсуждение затронутых вопросов следует оставить на будущее, когда они будут изучены более подробно, что в настоящее время и делается.

---

* Соответствующий материал будет опубликован позднее.

Выводы

1. Исследованы свойства Pd—Ag катализаторов в виде разведенн слоев на поверхности силикагеля в отношении гидрирования бензо. Катализаторы содержали в качестве постоянного компонента 1,0; 0,2 0,1% Pd от веса SiO_2, а соотношение Pd : Ag менялось от 49 : 1 до 1 : 9, п крайних степенях заполнения поверхности SiO_2 от 0,00087 до 0,09

2. Установлено, что при постоянном количестве Pd на поверхнос SiO_2 по мере увеличения содержания каталитически неактивного в ношении гидрирования бензола серебра активность катализатора в растает, достигает максимума и затем снижается.

3. Обнаружено, что степень активации и дезактивации Pd—Si катализаторов серебром зависит от степени заполнения поверхнос SiO_2 палладием и что уже при заполнении 0,0087 введение серебра оче незначительно активирует катализатор, а в основном лишь дезактив рует его.

4. Гидрирование бензола на всех катализаторах как в стехиометри ской смеси с водородом, так и в смесях, обогащенных или обедненн водородом, в изученных пределах отношений $H_2 : C_6H_6$ от 8:1 до 2:1 и широких пределах температур от 135 до 190°С, протекает как реакци нулевого порядка как по водороду, так и по бензолу.

5. Из полученных данных рассчитана кажущаяся энергия активаци реакции гидрирования бензола и показано, что при данной степен заполнения поверхности SiO_2 палладием кажущаяся энергия активаци является практически одинаковой как для Pd — SiO_2, так и Pd + Ag- SiO_2 катализаторов, содержащих переменные количества Ag.

6. Показано, что по мере увеличения содержания серебра в Pd + Ag- SiO_2 катализаторах при постоянстве кажущейся энергии активаци предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса увеличивается достигает максимума и затем уменьшается.

7. Высказано предположение, что действие серебра на Pd—SiO_2 кат лизаторы заключается в изменении активной поверхности (активных мест

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступила 19.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Алчуджан и А. В. Фрост, Ж. физ. химии, 26, 1007, 1015, 195 А. А. Алчуджан, Ж. физ. химии, 26, 1591, 1600, 1952.
2. А. А. Алчуджан, Докторская диссертация, Москва, 1951, стр. 296.
3. Е. Т. Кристостурян, Кандидатская диссертация, Ереван, 195 А. А. Алчуджан и Е. Т. Кристостурян, Сб. научн. тр., Ереванс политехн. ин-та, вып. 16, 137, 1957.
4. А. А. Алчуджан. Ж. физ. химии, 26, 1930, 1952.
5. М. А. Зубович, Ж. физ. химии, 29, 917, 1955.
6. И. А. Зубович, Ж. физ. химии, 31, 61, 1957.
7. И. А. Зубович, Ж. физ. химии, 29, 1696, 1955.
8. И. А. Зубович, Ж. физ. химии, 31, 589, 1957.
9. А. А. Введенский, Бюл., ГИВД, № 4, 1933.
10. В. Р. Жаркова и А. В. Фрост, Ж. общ. химии, 2, 534, 1932.
11. В. М. Грязнов, Ю. П. Симанов, Л. К. Усова, А. В. Фрос Докл. АН СССР, 65, 867, 1949; Вестн. МГУ, № 5, 79, 1949.
12. В. М. Грязнов, Л. К. Усова, А. В. Фрост, Вестн. МГУ, № 3, 1 1949.
13. A. Galecki, K. Bincer, Bull. acad. polonaise, A, 93, 1925; Перекись в дорода и перекисные соединения, под ред. М. Е. Позина, ГХИ, 1951, стр. 99—1
14. Markovic Tihomil, Werkstoffe und Korrosion, 5, 285, 1954.
15. Г. М. Жаброва, Успехи химии, 20, 468, 1951.

STUDIES OF MIXED HYDROGENATING ADSORPTION CATALYSTS

I. AN INVESTIGATION OF MIXED Pd-Ag CATALYSTS ON SILICAGEL

A. A. Alchudzhyan and *M. A. Mantikyan* (*Erevan*)

Summary

The effect of silver has been studied on the catalytic activity of dilute palladium ıyers on SiO_2 with respect to the hydrogenation of benzene. It has been established that ı general with increase in the Ag content on the Pd — SiO_2 catalyst surface (at constant d content) the activity of the catalysts increases, attains a maximum and then diminihes. Hence silver that is catalytically inactive with respect to hydrogenation of benzene ; capable of both activating and inactivating palladium. The degree of activation or ıactivation of the palladium by the silver has been found to depend upon the extent of overage of the SiO_2 surface by palladium. Investigation of the kinetics of hydrogenation f benzene has shown that the reaction is of zero order with respect to benzene and to ıydrogen, both on Pd — SiO_2 as well as on Pd + Ag — SiO_2, with variable Ag content, he apparent activation energy being practically the same for all these catalysts. At he same time the pre-exponential factor of the Arrhenius equation increases with inrease in the Ag content of the catalysts, reaches a maximum and then diminishes; i. e. ere is a classical case of a promotor effect. It has been concluded that on introducing Pd nd Ag in the SiO_2 surface they interact in such a way as to change the catalytically active urface (number of active sites) without changing its energy state.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

ФИЗИКО-ХИМИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО ОЗОНА*

V. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ЖИДКОГО ОЗОНА И ЕГО РАСТВОРОВ В КИСЛОРОДЕ

Е. Н. Пицхелаури и В. В. Ястребов

Определение диэлектрической проницаемости ε нами производилось общепринятым методом измерения емкости конденсатора, заполненного исследуемым веществом, основанным на следующей зависимости:

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0}, \qquad (1)$$

где C — емкость конденсатора, в котором межэлектродное пространство заполнено исследуемым веществом; C_0—емкость конденсатора в воздухе (в случае измерений высокой точности в вакууме), ε — диэлектрическая постоянная.

Для выполнения исследования нами было разработано устройство для непрерывных дистанционных измерений. Энергия датчика, могущая быть локализованной в измерительном конденсаторе или в линии связи, не превышала нескольких сотых ватта. Случайное замыкание в цепи датчика не могло привести к локальному нагреву и таким образом явиться причиной энергичного разложения озона. Влияние тепловых импульсов на жидкие озоно-кислородные растворы исследовалось В. В. Ястребовым и Е. Н. Пицхелаури [1].

Для того чтобы исключить повреждение измерительной аппаратуры в случае спонтанного разложения озона, ампула с веществом и вмонтированный в нее датчик заключались в специальное металлическое защитное приспособление. Питание прибора производилось от стабилизатора напряжения типа ЭПА-15; кроме того, в схеме питания находился стабиливольт.

Для улучшения экранировки линия связи выполнялась из коаксиального кабеля типа АРК-1, а датчик представлял собой коаксиальный цилиндрический конденсатор с заземленным наружным цилиндром. При длине линии связи от 2 до 10 *м* собственная емкость кабеля составляла от 150 до 750 pF. Емкость датчика варьировалась от 20 до 120 pF.

Уже первые измерения показали, что изменения температуры коаксиального кабеля могут внести большую погрешность в измерения вследствие высокого значения температурного коэффициента емкости для кабеля типа АРК-1. Поэтому в дальнейшем для коротких линий связи применялся коаксиальный кабель с воздушно-пластмассовой изоляцией типа РК-61, имеющий значительно меньшую величину температурного коэффициента емкости. Линии связи, имеющие большую протяженность, имели специальную конструкцию, обеспечивающую минимальное его значение. Вместе с тем выяснилось, что образование на линии связи снеговой шубы резко снижает сопротивление изоляции от 100 MΩ до 100 kΩ.

Принцип действия прибора заключается в том, что в зависимости от изменения емкости датчика ΔC меняется связь между генератором и усилителем высокочастотных колебаний.

* Предыдущая статья этой серии опубликована в Ж. физ. химии, 33, № 3, 1959.

Это изменение связи происходит симбатно с изменением диэлектрической проницаемости вещества, находящегося в межэлектродном пространстве емкостного датчика. Увеличение связи между генератором высокочастотных колебаний и усилителем вызывает появление напряжения на сетке усилительной лампы, которое после усиления детектируется и используется для непрерывного измерения диэлектрической проницаемости.

Применявшаяся нами схема позволяла измерять изменение емкости ΔC до 35—40 pF при линейности соответствующей шкалы прибора.

Для корректировки нулевой точки в прибор встраивалась контрольная емкость — эквивалент линии связи и датчика. Градуировка прибора производилась по радиотехническим емкостям, предварительно промеренным на прецизионном мосте. Датчик выполнялся из нержавеющей стали (8% Ni; 18% Cr). Изоляционные детали датчика изготовлялись из тефлона. Габариты датчика подбирались так, чтобы ΔC не превосходило 35—40 pF. С другой стороны, мы всегда стремились к тому, чтобы величина зазора между электродами (0,5 *мм*) была достаточной для свободной диффузии раствора и выхода иногда образующихся пузырьков газа. Емкость датчика определялась из уравнения

$$C = 0{,}55 \cdot 10^{-12} \frac{\varepsilon H}{\ln (R / r)}, \qquad (2)$$

где H — высота конденсатора в сантиметрах: R — внутренний радиус наружного цилиндра; r — наружный радиус внутреннего цилиндра.

Возможная неточность геометрических размеров датчика корректировалась по свежеперегнанным стандартным жидкостям (*н*-октан, бензол, четыреххлористый углерод, толуол, этиловый эфир и др.). Результаты наносили на график и таким образом проверяли показания измерительного прибора.

Для исключения ошибки, возникающей вследствие изменения линейных размеров емкостного датчика при измерениях, которые выполнялись при температурах, лежащих на 200° С ниже температуры калибрирования (коэффициент линейного расширения для нержавеющей стали равен $= 1 \cdot 10^{-5}$), производилась проверка по так называемой кислородной точке. Значения диэлектрической проницаемости кислорода, приведенные в таблице, нами принимались за исходные, и измерения всегда корректировались относительно кислородной точки. Тем самым гарантировалось точное измерение относительного увеличения емкости ΔC при изменении концентрации озона в жидком кислороде.

Анализ жидких озоно-кислородных растворов производился двумя способами. Растворы с концентрацией озона до 6% анализировались непосредственным испарением испытуемого раствора в водный раствор йодистого калия. Количество озона определялось обычным йодометрическим методом, а количество кислорода определялось по изменению давления в баллоне с известным объемом за вычетом объема O_2, выделенного из йодистого калия при разложении озона ($O_3 + 2KJ + H_2O \rightarrow O_2 + J_2 + 2KOH$).

При опытах с чистым (100%) озоном анализ производился взрывным методом. Для этого испаряли часть жидкого озона, находящегося в измерительной ампуле, в предварительно эвакуированную колбу для анализа. Затем после перекрытия краном соединения с ампулой озон, находящийся в колбе, подрывался при помощи электрической искры. О чистоте озона судили по приросту давления после взрыва, которое согласно стехиометрическому уравнению разложения озона должно составить для чистого озона 50%. Проверка чистоты повторялась несколько раз, при этом значение диэлектрической проницаемости продолжало сохранять постоянное значение. Определение диэлектрической проницаемости чистого жидкого озона и его кислородных растворов производилось в закрытой стеклянной ампуле с впаянным в нее датчиком.

С целью уменьшения влияния положения уровня жидкости и искл чения влияния перемещающихся в непосредственной близости металл ческих масс, ввод соединительной линии осуществлялся посредств трубки с коаксиально расположе ными в вакууме проводниками. Т кая конструкция ввода обеспечива достаточную жесткость и экраниро ку, а также необходимую электр ческую и тепловую изоляцию.

Концентрация озона в жидком кислороде, вес. %	Температура, °С	Диэлектрическая проницаемость	
0	—182	1,465	[2]
0	—182	1,46	[3]
0	—182	1,46	настоящая статья
0	—203	1,51	[4]
0	—192,4	1,505	[5]
1,27	—192,4	1,534	[5]
1,41	—192,4	1,537	[5]
1,44	—192,4	1,537	[5]
6,0	—183	1,595	настоящая статья
100	—196	5,45±0,1	

В измерительную ампулу впа вался датчик, после чего произв дилось его калибрирование по ста дартным жидкостям. Измерительны сосуд тщательно отмывался от сл дов органических соединений горяче хромовой смесью, затем промывалс водой, сушился и впаивался в си стему. Перед конденсацией в изм рительной ампуле озоно-кислоро ных растворов ампула подвергалас дополнительной очистке длительно обработкой газообразным озоном. В таблице приводим результаты измер ния диэлектрической проницаемости жидкого кислорода, озоно-кислоро ных растворов и чистого озона по нашим и литературным данным.

Выводы

Сравнение диэлектрических проницаемостей чистого озона и е озоно-кислородных растворов приводит к выводу, что относительное изм нение диэлектрической проницаемости $\Delta\varepsilon/\Delta C$ для концентрации от 1 д 6% сохраняет приблизительно постоянное значение, равное 0,02. Что ж касается составов, близких к чистому озону, то для них $\Delta\varepsilon/\Delta C$ буде приблизительно в два раза больше (0,0395).

Во всем диапазоне концентраций озоно-кислородных растворов ди электрическая проницаемость не обнаруживает аддитивности.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 2.VIII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Ястребов и Е. Н. Пицхелаури, Н. И. Кобозев, Ж. фи химии, № 6, 1959.
2. Hasenachrl, Electician, 44, 453, 1900.
3. Breit a. Onnes, Inter, Crit. Tab. v. 6 p. 75.
4. Werner a. Keesom. Inter, Crit. Tab.
5. G. L. Lewis, C. P. Smyth, J. Amer. Chem. Soc., 61, 3063, 1938.

THE PHYSICAL CHEMISTRY OF CONCENTRATED OZONE

V. DETERMINATION OF THE DIELECTRIC CONSTANT OF LIQUID OZONE AND OF ITS SOLUTIONS IN OXYGEN

E. N. Pitskhelauri and *V. V. Yastrebov* (*Moscow*)

Summary

The dielectric constant was determined by the method of capacity measurement a condenser filled with the unknown substance. The measurements were made with a sp cially devised remote control arrangement of which the readings were independent the line and sensor insulation over the range 100 meg. to 20 kohms. The energy of the se sor circuit did not exceed a few hundredths of a watt, thus excluding spontaneous decom position of the ozone or its solution by local heating on closing the circuit. Analys of the ozone-oxygen solutions was made iodometrically and of pure ozone by the expl sion method. For a (weight) concentration of 6% a value of $\varepsilon = 1.595$ (at — 183° was obtained, which is in good argeement with the data of Lewis and Smyth for low oncentrations. For pure ozone ε was found to be 5.45 ± 0.1 (at—196° C).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
. XXXIII 1959 № 4

О МЕХАНО-ХИМИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЯХ В ПОЛИМЕРАХ

III. ПРОЧНОСТЬ ВЗАИМНОЙ СВЯЗИ ЭЛЕМЕНТОВ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Г. Л. Слонимский и Г. П. Другова

Очень интересным и еще мало изученным является вопрос о прочности взаимной связи отдельных элементов многослойного изделия (например, шины). Основным затруднением в его разрешении является то, что прочность связи между различными слоями таких изделий существенно зависит от многих факторов. В результате ряда работ [1] получены данные о заметном влиянии на прочность связи между резинами изменения рецептуры, параметров технологических процессов, физико-химических характеристик, а также конструкции изделия и других факторов.

Причиной выхода из строя многослойных резиновых изделий является в большинстве случаев не естественный износ резины, а расслоение резиновых элементов или отслоение резины от корда. Это явление происходит не сразу, а только после значительного числа деформаций. Следовательно, расслоение многослойных резиновых изделий возникает в результате развития процесса утомления материала у границы двух резин, т. е. в зоне стыка. При многократных деформациях изделия развивается процесс изменения материала, т. е. утомление полимера, приводящий в конечном результате к разрушению стыка.

Как известно [2—4], в условиях многократных деформаций под действием механических сил цепные молекулы полимера разрываются с образованием свободных радикалов на концах разорванной цепи. Появление свободных радикалов ведет к развитию вторичных химических процессов, приводящих к разрушению изделия. Поэтому для повышения прочности связи между резиновыми элементами необходимо, так же как и в других случаях развития процесса утомления [4], предотвращать возникновение свободных радикалов, т. е. добавлять в резину ингибиторы, реагирующие с радикалами на оборванных концах цепей [5].

Поэтому представлялось интересным попытаться найти такие ингибирующие вещества, которые, предотвращая развитие инициированных механическими разрывами молекул вторичных цепных химических процессов, оказали бы положительное влияние на прочность связи между разными резинами. На этом пути представляется возможным существенно повысить работоспособность многослойных резиновых изделий, в частности шин, а также выяснить природу основных процессов, развивающихся в зоне стыка двух различных полимерных материалов и ответственных за его расслоение.

Экспериментальная часть

Объекты и методика исследования. Исследование действия ингибиторов радикальных процессов на прочность связи проводилось на образцах из наполненных резиновых смесей (типа протекторных) на основе двух каучуков: бутадиен-стирольного обычного (СКС-30А) и масляного (СКС-30АМ). В большинстве случаев при сборке многослойных резиновых изделий применяется клей для дублирования различных слоев резины. По этой причине для испытания изготовлялись образцы с обычным клеевым слоем и с клеевым слоем, содержащим ингибитор. Клеи готовились из наполненных резиновых смесей на основе натурального каучука (НК) и на

основе СКС-30А. Клеевую смесь предварительно пропускали 2—3 раза на вальцах для получения тонкой шкурки, после чего она растворялась в бензине в обычно применяемом соотношении. После полного растворения клеевой смеси в раствор вводили определенное количество ингибитора.

Известно, что хиноны, полифенолы и ароматические амины являются хорошими ингибиторами цепных процессов [6—8]. Поэтому в качестве ингибиторов использовались смесь полиэтиленполиаминов, 2,5-ди-*трет*-бутилгидрохинон, динафтилдисульфид, три-*трет*-бутилфенол, бензохинон, ацетонанил, гидрохинон, которые вводились в клей в различных количествах.

Образцы готовились в виде пластин вулканизата размером 175 × 90 × 36 *мм*, состоявших из двух одинаковых слоев, между которыми во время сборки наносился слой клея. Пластины вулканизовались при 143° С и давлении 20 *атм* в течение 100 мин. Из них вырубались образцы, которые испытывались на динамическое расслоение на машине Де-Маттиа при максимальном сжатии до 40% высоты образца и частоте 500 цикл./мин.

Испытываемые образцы представляли собой кубы с ребром в 25 *мм*, причем клеевой слой проходил по диагональному сечению куба. В этом случае расположения слоев на их границе имеют место максимально возможные деформации сдвига, что существенно уменьшает длительность испытания.

Введение в клей на основе НК три-*трет*-бутилфенола, динафтилдисульфида, бензохинона, ацетонанила и гидрохинона не оказывает в наших условиях утомления существенного влияния на прочность связи дублированных образцов как на основе СКС-30А, так и на основе СКС-30АМ. Значительное увеличение прочности связи дублированных образцов было получено при введении полиэтиленполиамина в клей на основе НК по сравнению с прочностью связи таких же образцов с клеевой прослойкой на основе НК без добавки.

Прочность связи образцов меняется в зависимости от количества введенного в клеевой слой полиэтиленполиамина. Были испытаны дублированные образцы с клеевым слоем, содержащим 1, 3, 5, 10 вес. частей полиэтиленполиамина на 100 вес. частей каучука клея.

Результаты испытаний показывают, что оптимальной дозировкой, увеличивающей прочность связи приблизительно в 10 раз, для образцов на основе СКС-30А, а также и на основе СКС-30АМ (рис. 1), является 3 вес. части полиэтиленполиамина на 100 вес. частей каучука, введенного в клей.

Было изучено влияние ди-*трет*-бутилгидрохинона на прочность связи дублированных образцов на основе СКС-30А при введении его в клей на основе натурального каучука и на основе СКС-30А (рис. 1). В клей из натурального каучука ди-*трет*-бутилгидрохинон вводился в количестве 1, 3, 5 и 10 вес. частей на 100 вес. частей каучука.

Как видно из рис. 1, ди-*трет*-бутилгидрохинон также увеличивает прочность связи дублируемых образцов, причем оптимальной его дозировкой является 3 вес. части на 100 вес. частей каучука. При этой дозировке прочность связи увеличивается приблизительно в 5—6 раз.

Необходимо отметить, что те же дозировки ди-*трет*-бутилгидрохинона в клее из натурального каучука были использованы для изучения влияния их на прочность связи дублированных образцов из каучука СКС-30АМ.

Длительность испытания до разрушения и характер разрушения дублированных образцов

Характеристика дублированных образцов	Длительность испытания образцов, разрушившихся по стыку, часы	Разрушения по резине, %
Без клеевой прослойки	9,4	100
С клеевой прослойкой без добавки	4,5	69
С клеевой прослойкой с 3 вес. частями ди-*трет*-бутилгидрохинона	8,5	58
С клеевой прослойкой с 10 вес. частями ди-*трет*-бутилгидрохинона	10	95,5

Прочность связи в этом случае увеличивается в 2—3 раза, причем оптимальной дозировкой является та же, что и для СКС-30А.

Выяснение влияния ди-*трет*-бутилгидрохинона на прочность связи дублированных образцов на основе СКС-30А с клеевой прослойкой из СКС-30А проводилось для двух дозировок: 3 и 10 вес. частей на 100 вес. частей каучука клея. Как видно из рис. 1, прочность связи в данном случае тоже заметно увеличивается. Здесь следует отметить, что клей на основе СКС-30А не так заметно снижает прочность связи при динамическом расслоении дублированных образцов, как клей на основе НК. О повышении прочности связи дублированных образцов, содержащих в клеевой прослойке на основе СКС-30А ди-*трет*-бутилгидрохинон, можно косвенно

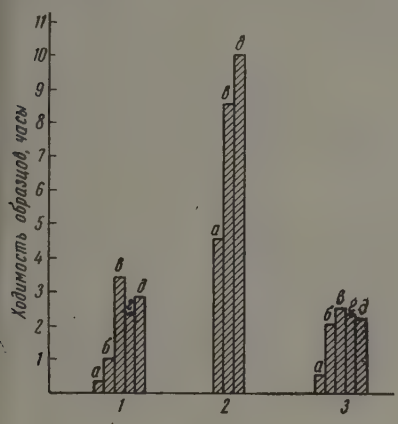


Рис. 1

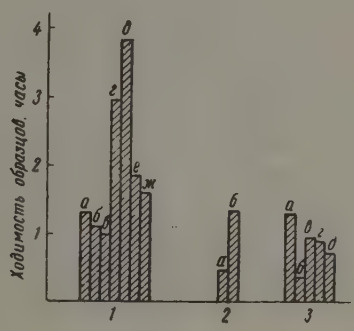


Рис. 2.

Рис. 1. Изменение прочности связи дублированных образцов на основе каучука СКС-30А при введении различных добавок в клеевой слой: *1*—образцы с клеевым слоем на основе НК с полиэтиленполиамином; *2* — образцы с клеевым слоем на основе СКС-30А с ди-*трет*-бутилгидрохиноном; *3* — образцы с клеевым слоем на основе НК с ди-*трет*-бутилгидрохиноном. Содержание добавки в весовых частях на 100 вес. частей каучука клея: *а* — без добавки; *б* — 1; *в* — 3; *г* — 5; *д* — 10

Рис. 2. Изменение прочности связи дублированных образцов на основе каучука СКС-30А при введении ди-*трет*-бутилгидрохинона: *1* — образцы с клеевым слоем на основе НК с добавкой, введенной в клеевую смесь в процессе смешения. Содержание добавки в весовых частях на 100 вес. частей каучука клея: *а* — без добавки; *б* — 1; *в* — 3; *г* — 4; *д* — 5; *е* — 6; *ж* — 10; *2* — образцы с клеевым слоем на основе НК (без добавки) с введением 0,3 вес. частей добавки на 100 вес. частей каучука в смесь для массива. *а*— без добавки; *б* — с добавкой; *3* — влияние длительности вальцевания на образцы с клеевым слоем на основе НК (без добавки), содержащие 3 вес. части добавки на 100 вес. частей каучука в смеси для массива: *а* — без добавки; *б* — с добавкой; *в*, *г*, *д* — с добавкой и дополнительным вальцеванием в течение (соответственно) 10 мин., 1 и 3 час.

судить на основании того, что бо́льшая часть образцов с этой добавкой разрушается не по стыку, а по резине, в то время как образцы, изготовленные на клее, не содержащем добавки, разрушаются чаще по стыку (см. таблицу).

Добавка ди-*трет*-бутилгидрохинона в количестве 10 вес. частей на 100 вес. частей каучука клея приближает прочность связи дублированных образцов к прочности связи монолитных.

Влияние ди-*трет*-бутилгидрохинона на прочность связи между резинами исследовалось также и при введении его в клеевую смесь на основе НК непосредственно при смешении. В данном случае влияние добавки на прочность связи также положительное, т. е. длительность работы образца до разрушения возрастает приблизительно в три раза.

Следует заметить, что при введении ингибирующей добавки в клеевую смесь при смешении часть ее может быть израсходована в самом процессе смешения [9, 10], поскольку этот процесс также связан с образованием свободных радикалов. Поэтому оптимальные дозировки добавок при введении их в процессе смешения и в процессе растворения клеевой смеси могут отличаться друг от друга. Действительно, для получения улучшенных результатов оказалось необходимым введение в клеевую смесь при смешении несколько большего количества добавок. Мы остановились на дозировке в 5 вес. частей добавки на 100 вес. частей каучука клея для резин из СКС-30А и 10 вес. частей для резин из СКС-30АМ. Результаты этих опытов приведены на рис. 2.

При введении ди-*трет*-бутилгидрохинона непосредственно в смесь для образцов прочность связи увеличивается даже при применении клея без добавки. Но и в этом случае существует оптимальная дозировка. Так, например, при дозировке 0,3 вес. части ди-*трет*-бутилгидрохинона на 100 вес. частей каучука смеси прочность связи дублированных образцов увеличивается приблизительно в три раза (рис. 2). При дозировке 3 вес. части ди-*трет*-бутилгидрохинона на 100 вес. частей каучука смеси прочность связи заметно падает.

Все это подтверждает представление о том, что при вальцевании смеси образуются свободные радикалы, реагирующие с ингибиторами. Поскольку вальцевание может вызывать расходование ингибитора и, следовательно, уменьшать количество ингибитора в смеси, то прочность связи дублированных резиновых образцов при дополнительном вальцевании может изменяться. В связи с этим влияние ингибитора на прочность связи должно сперва увеличиваться, а при дальнейшем вальцевании — снижаться. Такое влияние вальцевания на прочность связи показано на рис. 2.

Обсуждение результатов

Из полученных нами данных вытекает существование заметного влияния некоторых веществ, ингибирующих цепные радикальные процессы, на прочность связи разнородных резин при многократных деформациях. Отсюда следует, что скорость процесса разрушения стыка двух эластичных полимеров действительно существенно зависит от развития цепных радикальных процессов. Поскольку образование свободных радикалов в зоне стыка обусловлено механическими воздействиями (многократные деформации), то совершенно очевиден основной механизм явления: механические воздействия, вызывающие разрывы цепных молекул с образованием свободных радикалов, концентрируются в области стыка, являющейся областью неоднородности механических свойств деформируемого многослойного изделия. Вследствие этого в области стыка образуется большее число свободных радикалов. Поэтому вторичные цепные процессы, инициируемые этими радикалами, вызывают наибольшее изменение свойств в зоне стыка, что и приводит к более быстрому процессу развития утомления, а затем и разрушения в этой зоне. Таким образом механизм разрушения по внутренним границам многослойного высокоэластичного изделия, т. е. так называемое расслоение по стыку, сводится к механизму утомления полимеров, описанному в [2—4], отличаясь неоднородностью распределения механических напряжений, обусловленной различием упругих свойств, соединенных в одном изделии разных материалов.

Развитые выше представления о механизме расслоения многослойных эластичных полимерных изделий при многократных деформациях открывают возможность рационального подхода к решению задачи о повышении выносливости таких изделий. Поскольку первичным актом, приводящим к расслоению, является механо-химический акт механического разрыва химических связей в цепных или пространственных структурах полимеров, то очевидно, что возможны два пути повышения выносливости изделия —

либо снижение числа актов разрыва вследствие уменьшения интенсивности механических воздействий, либо подавление вторичных цепных химических процессов, инициируемых образующимися при разрывах химических связей свободными радикалами. Первый путь требует разработки таких конструкций многослойных резиновых изделий, которые бы при эксплуатации подвергались минимальным механическим воздействиям. Смягчение режимов механических воздействий возможно также и за счет соответствующего изменения общей конструкции механизмов, в которых используются многослойные эластичные детали.

Второй путь имеет чисто химический характер, так как сводится к ингибированию свободных радикалов. Как видно из наших данных, введением ингибирующих веществ можно значительно повысить выносливость эластичных изделий при многократных деформациях. Однако возникает необходимость определения оптимальной дозировки ингибиторов, зависящей, естественно, от числа свободных радикалов, образующихся за единицу времени в единице объема полимера, т. е. от режима механических воздействий. Вопрос о выборе эффективно действующих ингибиторов также имеет серьезное значение, так как в зависимости от химического строения полимера при разрыве молекул будут возникать свободные радикалы различного химического строения. Следовательно, для разных полимеров эффективными ингибиторами будут различные вещества. Кроме того, при выборе ингибиторов необходимо учитывать температурные условия, в которых они должны действовать, т. е. учитывать эксплуатационную температуру многослойного изделия, которая зависит от характера деформаций (вследствие выделения тепла при деформациях), размеров и формы изделия (вследствие плохой теплопроводности полимеров), а также от внешних условий (температура среды, условия теплообмена изделия со средой и т. п.).

Выяснение всех этих вопросов, имея большое значение для практического решения задачи повышения прочности связи между слоями многослойного эластичного изделия, одновременно представляет значительный интерес для расширения представлений о химических свойствах свободных радикалов.

Выводы

1. В основе процесса расслоения многослойных эластичных полимерных изделий при многократных деформациях лежит утомление материала в области стыка слоев, являющееся механо-химическим процессом, рассмотренное ранее [2—4] и состоящее в развитии цепных химических процессов, инициированных свободными радикалами, возникшими при механическом разрыве химических связей в молекулах.

2. Введением в полимер веществ, ингибирующих цепные радикальные процессы, можно значительно повысить прочность взаимной связи элементов многослойных резиновых изделий.

Научно-исследовательский институт
шинной промышленности
Москва

Поступила
8.VIII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Сборник «Прочность связи между элементами резино-тканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации», Государственное научно-техническое издательство химической литературы, Ленинград, 1956.
2. Г. Л. Слонимский, В. А. Каргин, Г. Н. Буйко, Е. В. Резцова, М. Льюис-Риера, Докл. АН СССР, 93, 523, 1953.
3. Г. Л. Слонимский, В. А. Каргин, Г. Н. Буйко, Е. В. Резцова, М. Льюис-Риера, Сборник, «Старение и утомление каучуков и резин и повышение их стойкости», Государственное научно-техническое издательство химической литературы, Ленинград, 1955, стр. 100.

4. В. А. Каргин и Г. Л. Слонимский, Докл. АН СССР, 105, 751, 1955
5. Г. Л. Слонимский, Сборник «Прочность связи между элементами резино тканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации», Государственное научно-техническое издательство химической литературы, Ленинград, 1956, стр. 5
6. Б. А. Долгоплоск и Г. А. Парфенова, Тр. ВНИИСК им. С. В. Лебедева, Ленинград, 1951, стр. 224.
7. Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский и Е. Б. Миловская, Тр. ВНИИСК им. С. В. Лебедева, Ленинград, 1951, стр. 255.
8. Б. А. Долгоплоск, Д. С. Короткина, Г. А. Парфенова Б. Л. Ерусалимский и Е. Б. Миловская, Сборник «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», Изд-во АН СССР, Москва, 1955, стр. 303.
9. Г. Л. Слонимский, Е. В. Резцова, Ж. физ. химии, 33, 480, 1959.
10. Е. В. Резцова, Б. Г. Липкина и Г. Л. Слонимский, Ж. физ. химии, 33, 656, 1959.

ON MECHANO-CHEMICAL PHENOMENA IN POLYMERS

III. THE STRENGTH OF THE BOND BETWEEN ELEMENTS OF MULTILAYER POLYMER ARTICLES

G. L. Slonimskiĭ and *G. P. Drugova* (*Moscow*)]

Summary

It has been shown on the example of multilayer rubber specimens that the strength of the bond between the layers of these specimens may be considerably increased on adding certain inhibitors of radical chain processes to the rubber.

The inference has been made that the separation of multilayer elastic articles on repeated deformation is essentially the result of fatigue of the polymers in the region of the bond between these layers; i. e., it is a mechano-chemical process, consisting of the mechanical rupture of the chemical bonds in the molecules with the formation of free radicals and the development of a complicated sequence of chemical reactions initiated by the radicals.

A brief description is given of the effect of the parameters of the articles and of the conditions of mechanical reaction on the mechano-chemical processes leading to separation of the articles into layers.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIII 1959 № 4

КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПАРОВ ZrJ_4 МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ЦИРКОНИЕМ

Ф. И. Бусол

В 1938 г. Фастом [1] впервые было показано, что пары ZrJ_4 неустойчивы в присутствии циркониевого порошка и что, по-видимому, за счет реакций

$$3ZrJ_4 + Zr \rightleftarrows 4ZrJ_3; \quad (1)$$

$$ZrJ_4 + Zr \rightleftarrows 2ZrJ_2 \quad (2)$$

они восстанавливаются им до низших йодидов ZrJ_3 и ZrJ_2. Автор [1] считает, что при температуре циркония 400° С протекает реакция (1), а при 560°С — реакция (2).

В работе [2] предполагается, что трийодиды довольно быстро образуются уже при 300° С, а дийодид начинает выделяться приблизительно при 500°С; ZrJ_3 при этом исчезает.

Неустойчивость тетрайодида в присутствии металлического циркония следует также из термодинамических данных [3]. Анализ этих данных показывает, однако (см., например, [4]), что в диапазоне температур 200—1400° С ZrJ_3 также не является устойчивым, и что, следовательно, продуктом восстановления тетрайодида является ZrJ_2. Это не согласуется как с предыдущими данными, так и с данными работы [5]. Таким образом, имеющиеся в литературе сведения по этому вопросу весьма противоречивы. Помимо этого, отсутствуют какие-либо конкретные данные о скоростях предполагаемых реакций (1) и (2).

Цель настоящей работы состояла в изучении кинетики образования низших йодидов циркония при взаимодействии паров тетрайодида и циркониевой стружки в области температур 300 — 500° С. Изучение этого вопроса представляло и практический интерес, поскольку, согласно [1, 2, 4], эффект образования низших йодидов на поверхности рафинируемого йодидным методом циркония существенно влияет на скорость отложения металла на раскаленной нити.

Для решения поставленной задачи было разработано два метода: статический и динамический. Ниже проводится описание этих методов и полученные результаты.

Экспериментальная часть

Влияние температуры циркония на скорость образования низших йодидов при постоянном давлении паров тетрайодида (статический метод). Для оценки скоростей предполагаемых реакций (1) и (2) при температурах 300—500° С был использован метод, принцип которого состоит в следующем.

Циркониевая стружка, содержащаяся в стеклянном эвакуированном сосуде при температуре T, в течение некоторого времени t подвергается воздействию насыщающих паров тетрайодида при давлении p. Если молекулы ZrJ_4 будут взаимодействовать с цирконием с образованием малолетучих низших йодидов, за время t количество тетрайодида в сосуде умень-

шится на некоторую величину Δm. Задача, следовательно, заключала в определении разности содержания тетрайодида Δm до и после опы при разных T.

Опыты проводились в изображенных на рис. 1 стеклянных приборах, которы откачивались до $3 \div 5 \cdot 10^{-6}$ *мм* рт. ст. и обезгаживались в течение 2 час. при 500° Йод вводился в сосуд *6*, содержащий 10 *г* циркониевой стружки, из запаянной ам пулы *4*. При нагревании сосуда йод полностью реагировал с цирконием, образу тетрайодид, начальный вес которо вычислялся по формуле

$$m = m' \frac{\mu}{2\mu'} = 1{,}180\, m \quad (1)$$

где m' — количество йода, μ и μ' — молекулярные веса ZrJ_4 и J_2 соо ветственно.

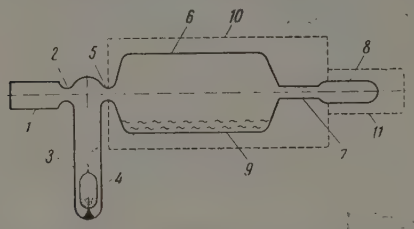


Рис. 1. Схема прибора. *1* — отросток для откачки; *2*, *5* — перетяжки; *3* — палец с бойком; *4* — ампула с йодом; *6* — сосуд; *7* — шейка; *8* — ампула; *9* — циркониевая стружка; *10*, *11* — печи

В каждом из опытов температура ампулы *8*, определяющая давлени паров тетрайодида, поддерживалас постоянной и равной 295° С, а темпе ратура сосуда со стружкой изменя лась в пределах 300—500° С. Посл четырехчасовой экспозиции при за данной температуре стружки взвеши ванием ампулы *8* определялся оста ток тетрайодида $m_к$ и вычисля лась разность $\Delta m = m - m_к$.

Результаты опытов представлены графически на рис. 2. Из рис. 2 видно что скорость образования низших йодидов циркония существенно зави сит от температуры стружки, причем наибольшее значение скорости состав ляет в среднем около 80 *мг/час*. О факте образования низших йодидов кроме этого, можно судить по тому, что после каждого опыта циркониевая стружка оказывалась покрытой темно-фиолетовой пленкой. Эта пленка прочно прилипала к металлу (при встряхивании сосуда она не осыпалась) и хорошо растворялась в воде с выделением пузырьков газа, по-видимому, водорода (см. [1]).

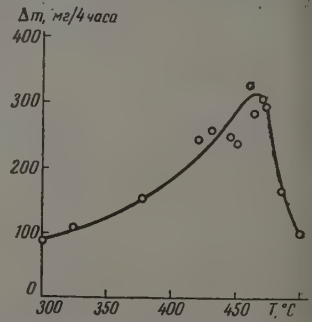


Рис. 2. Расход тетрайодида на образование низших йодидо как функция температуры стружки. $p_{ZrJ_4} = 5$ *мм* рт. ст. Время выдержки — 4 часа

Исследование кинетики образования низших йодидов циркония при помощи манометрического устройства (динамический метод). Убедившись в том, что скорость расходования тетрайодида на образование низших йодидов относительно невелика, для изучения кинетики этого процесса мы воспользовались методом, принцип которого состоит в непрерывном контроле за изменением давления паров ZrJ_4 по мере превращения их в ZrJ_3 или ZrJ_2. Для измерения давления паров тетрайодида в области 1—200 *мм* рт. ст. был выбран U-образный нуль-манометр с расплавлен ным оловом в качестве манометрической жидкости.

Опыты проводились на установке, схема которой показана на рис. 3. В сосуд загружалось 10 *г* циркониевой стружки и 0,5—0,6 *г* тетрайодида. Методика измере ний была следующей. Сначала манометр *2* и соединительная трубка *3* нагревались до 450° С, а сосуд *1* — до заданной температуры T (не ниже 380° С). При этом весь те трайодид конденсировался в отростке *4*. Одновременно с этим производилась откачка компенсационной установки до 10^{-2} *мм* рт. ст. и наполнение чистым аргоном сосуда *5*. Затем кран *6* закрывался, и палец *4* погружался в ванну с расплавленным оловом. Давление паров ZrJ_4 в сосуде быстро возрастало. Выравнивание менисков олова в манометре *2* производилось путем напускания аргона в сосуд *7*, давление в котором измерялось ртутным манометром *8*.

Момент времени t, когда весь тетрайодид испарялся и давление его паров достиг максимального значения p_0, принимался за начало отсчета. В дальнейшем изменения давления паров ZrJ_4 производились сначала через 5, а затем через 10 и 15 мин., в соответствии с тем, что скорость уменьшения давления быстро понижалась.

Таким образом, процесс образования низших йодидов циркония на поверхности циркониевой стружки можно было контролировать во времени. Изменяя от опыта к опыту температуру сосуда *1* или количество вводимого в сосуды тетрайодида, можно было изучать скорость процесса при изменении таких параметров, как температура стружки и давление паров ZrJ_4.

Для оценки возможной погрешности экспериментов сначала было проведено несколько опытов, когда в сосуд *1* вводилось лишь точно взвешенное количество тетрайодида m. В остальном условия подготовки и проведения этих опытов были такими, как описано выше. Было установлено, что после превращения тетрайодида в пар давление последнего оставалось

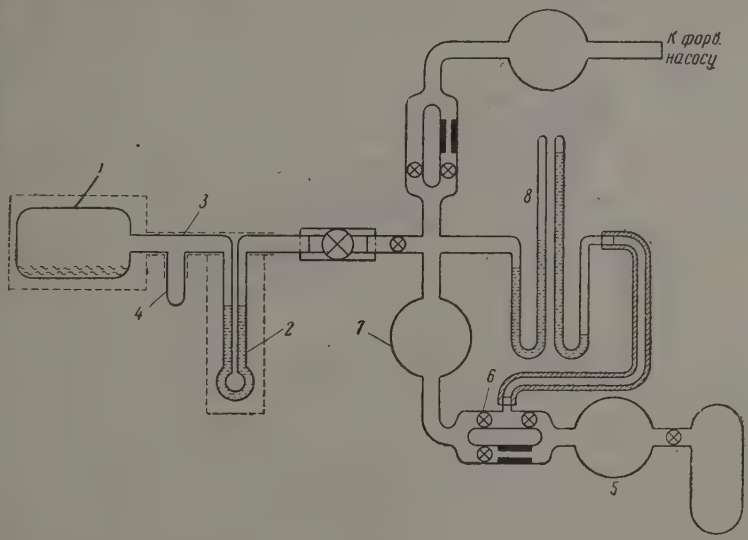


Рис. 3. Схема установки

постоянным в течение длительного времени и что количество ZrJ_4 в сосуде, вычисленное по формуле Менделеева — Клайперона с точностью до погрешности изменения давления, объема и температуры (1—1,5%), совпадает с известным значением m. Это означало, что при температурах 400—500° С ZrJ_4 в отсутствие циркония не разлагается и практически не взаимодействует ни со стеклом, ни с оловом.

Влияние температуры стружки на скорость уменьшения давления паров тетрайодида. Выше было показано, что с увеличением температуры циркония (до 470°С) скорость образования низших йодидов возрастает. Представляло интерес исследовать влияние этого фактора более тщательно.

Было проведено две серии экспериментов. В первой серии температура циркониевой стружки изменялась в пределах 400—500° С, во второй — 480—530°С. Помимо этого, цель второй серии опытов состояла еще и в том, чтобы определить, какой из низших йодидов, ZrJ_3 или ZrJ_2, образуется при восстановлении тетрайодида в исследуемой области температур циркония.

Для этого мы воспользовались тем обстоятельством, что при реакции (1) с $\Delta m''$ г тетрайодида должно прореагировать

$$m_1 = \frac{1}{3}\frac{A}{\mu}\Delta m'' \qquad (4)$$

грамм циркония, а в случае реакции (2)

$$m_2 = \frac{A}{\mu} \Delta m'',$$

т. е. в три раза больше; A — атомный вес циркония, μ — молекуляр вес тетрайодида. Следовательно, для определения типа реакции восс новления необходимо было измерить количества реагирующих ZrJ_4 и

Уменьшение веса циркониевой стружки $\Delta m'$ определялось пу взвешивания ее на аналитических весах до и после опыта. Массу прор гировавшего тетрайодида $\Delta m'' = m - m_к$ также легко определить, зн

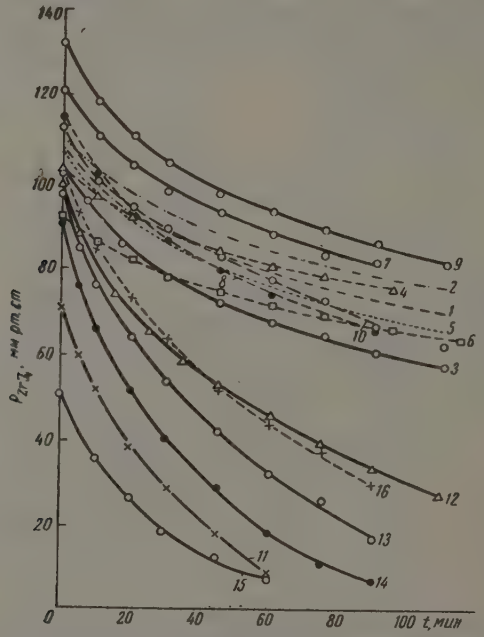


Рис. 4. Давление тетрайдоида как функция времени при разных температурах стружки (403, 416, 442, 427, 433, 435, 442, 448, 452, 460, 470, 480, 482, 486, 492° С)

заранее введенное в сосуд количество ZrJ_4, m_1 и давление паров ZrJ в конце эксперимента, $p_к$.

Результаты первой серии экспериментов представлены на рис. 4.

Результаты второй серии опытов представлены в таблице, где T озна чает температуру стружки; V — объем сосуда, δ — количество тетрайо дида, которое восстановилось стружкой до начала измерений

$$\left(\delta = m - m_0, \quad m_0 = \frac{\mu}{R} \frac{V}{T} p_0\right);$$

α — скорость изменения давления паров ZrJ_4 в момент времени $t =$ (значения α вычислялись по наклону касательных к кривым $p = f(t)$ аналогичным кривым на рис. 4); x_1 и x_2 имеют следующий смысл. Так ка почти всегда разность в весе стружки до и после опыта $\Delta m'$ была больш m_1 и меньше m_2, было предположено, что одновременно протекают реакци (1) и (2).

Пусть x_1 будет та часть $\Delta m'$, которая реагирует с тетрайодидом п уравнению (1), а x_2— по уравнению (2). Очевидно, что x_1 и x_2 должн

	T, °C	V, см³	δ, мг	Δm'', мг	Δm', мг	x_1, %	x_2, %	α, мм рт. ст. / мин.	Тип реакции
1	380	323	6	101	6	91	9	0,48	(1)
2	380	292	51	182	9	100	0	1,14	(1)
3	400	297	53	195	31	—	—	1,46	?
4*	415	300	24	164	—	—	—	1,40	—
5	423	307	25	207	11	98	2	1,77	(1)
6*	432	319	27	161	—	—	—	1,72	—
7	440	287	60	176	11	89	11	1,42	(1)
8	451	286	16	157	8	100	0	1,70	(1)
9	466	310	47	204	12	92	8	2,27	(1)
10	482	347	98	374	21	92	8	2,29	(1)
11	482	328	78	271	16	93	7	3,52	(1)
12	497	295	66	328	20	90	10	4,06	(1)
13*	497	328	88	438	—	—	—	4,02	—
14	511	300	82	326	78	—	—	5,47	?
15	512	316	89	333	113	—	—	4,77	?
16	520	292	108	335	113	—	—	3,98	?
17	530	299	92	325	20	89	11	6,80	(1)

* В этих опытах стружка не взвешивалась.

овлетворять системе уравнений

$$x_1 + x_2 = 1; \quad m_1x_1 + m_2x_2 = \Delta m'. \tag{6}$$

ая из опыта для каждой температуры стружки $\Delta m'$ и $\Delta m''$ и исполь-
я соотношения (4), (5) и (6), можно подсчитать x_1 и x_2.

Из таблицы видно, что в большинстве опытов x_1 с точностью до 10% вно 100%*. Следовательно, в исследованном диапазоне температур 30—530° C) цирконий восстанавливает тетрайодид в основном до ZrJ_3. вухйодистый цирконий, по-видимому, не образуется вовсе, что видно последнем столбце таблицы, где указан тип реакции восстановления.

Таблица показывает, далее, что α очень быстро возрастает с темпе-
турой стружки и что разброс значений α довольно значительный. По-
еднее может быть объяснено тем (таблица), что объем сосудов V и ве-
чина δ заметно изменялись от опыта к опыту.

Влияние давления паров тетрайодида на ско-
ость образования ZrJ_3. Из кривых на рис. 4 (для второй серии ытов они имели такой же вид) видно, что при всех температурах стружки орость изменения давления, dp/dt, уменьшается по мере роста t. Пред-
авлял интерес вопрос, не является ли это следствием того, что концент-
ция паров ZrJ_4 в сосуде непрерывно падает. Помимо этого, необходимо ло выяснить, в какой мере могло сказываться на форме кривых $p=f(t)$ обстоятельство, что в каждом из опытов начальное давление паров J_4 было неодинаковым.

Было поэтому проведено несколько опытов, в которых переменной личиной являлось количество тетрайодида, вводимое в сосуды. Другие ловия экспериментов оставались неизменными (количество стружки — г, температура стружки — 482° C, объем сосудов около 300 см³).

Результаты опытов представлены на рис. 5, из которого видно прежде его что при изменении начального давления паров тетрайодида (p при = 0) в несколько раз характер уменьшения давления практически не меняется, т. е. все кривые идут приблизительно параллельно друг другу.

* В опытах 3, 14, 15 и 16 получены отрицательные значения x_1, что лишено смы-
. По-видимому, в этих опытах небольшие кусочки стружки были потеряны при рузке ее в сосуд или при промывке и просушке.

Представляет интерес, далее, сравнение хода кривых *3* и *6*. Крив показывает, что за 1 час давление паров ZrJ_4 уменьшилось на 58 *мм* р и составляло в момент времени $t = 60$ мин. 94 *мм* рт. ст., т. е. прибл тельно столько же, сколько начальное давление (93 *мм* рт. ст.) для кр *6*. Но если в опыте 6 давление за 1 час понизилось на 61,5 *мм* рт. то в опыте 3 за второй час давление паров ZrJ_4 понизилось всего на 18 рт. ст., т. е. в 3,4 раза меньше. Можно заключить, следовательно, что рость образования низших йодидов (вернее, ZrJ_3) при взаимодейст паров тетрайодида с металлическим цирконием при постоянной темп туре последнего не зависит от давления паров ZrJ_4 в области 10—250 рт. ст.

Обсуждение результатов

Из предыдущего ясно, что скорость изменения давления паров те йодида не может служить истинной мерой скорости образования три дида, так как трудно было изготовить сосуды строго постоянного объе Об этом, однако, можно и не заботи ся, если характеризовать скорость акции количеством тетрайодида которое к данному моменту времен восстановилось до ZrJ_3*.

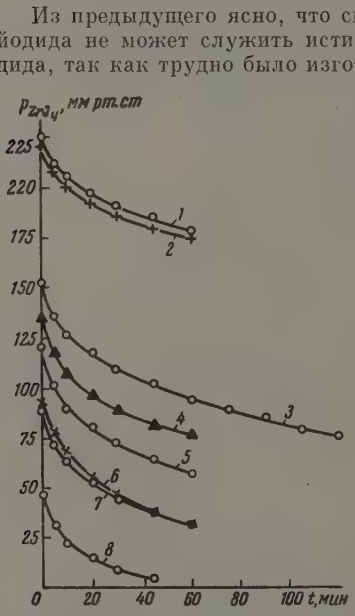


Рис. 5

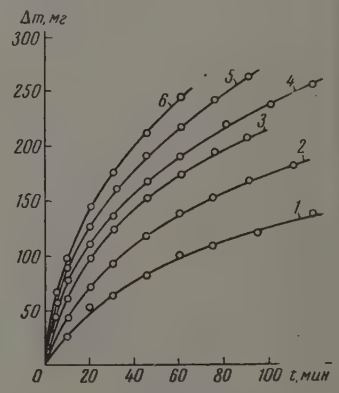


Рис. 6

Рис. 5. Давление тетрайодида как функция времени при постоянной темпера стружки (482° С) и разных p_0

Рис. 6. Убыль тетрайодида из паровой фазы как функция времени при разных пературах стружки (427, 433, 452°С—кривые *1*, *2*, *3*, первая серия; 482, 497, 5 — кривые *4*, *5*, *6*, вторая серия)

В самом деле, если внутренний объем прибора равен V *см*³, опыт веде при температуре сосуда T°К, то в начальный момент времени $t = 0$ личество тетрайодида в паровой фазе составляет

$$m_0 = \frac{p_0 V \mu}{RT}.$$

Пусть за время t давление паров ZrJ_4 уменьшилось от p_0 до p_t. соответствует понижению количества тетрайодида до некоторой велич

* Проводя аналогию с изучением кинетики окисления металлов, можно ска что это соответствует взвешиванию образцов металла через определенные промеж времени.

причем $\Delta m = m_0 - m_t$ пропорционально $\Delta p = p_0 - p_t$ и V. Прини-, что в момент времени $t=0$ $\Delta m = 0$ и рассматривая Δm как функцию мени, мы должны получить кривые, выходящие из начала координат. личные кривые, показывающие убыль тетрайодида из паровой фазы езультате восстановления молекул ZrJ_4 до ZrJ_3, показаны на рис. 6. При рассмотрении зависимости изменения не Δm, а Δm^2 во времени но, что она является линейной и выражается уравнением

$$\Delta m^2 = kt + C, \tag{7}$$

k — константа скорости и C — постоянная. Поскольку, по определе-о, при $t = 0$ $\Delta m = 0$, то и $C = 0$, т. е. все прямые $\Delta m^2 = \varphi(t)$ должны ходить из начала координат. Из рис. 7 видно, что это особенно хорошо

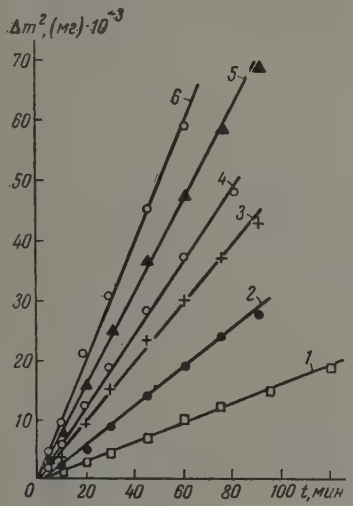


Рис. 7. Квадрат убыли тетрайодида как функция времени: *1*, *2*, *3* — первая серия; *4*, *5*, *6* — вторая серия. Температура 427, 433, 452°С, и 482, 497, 511°С соответственно

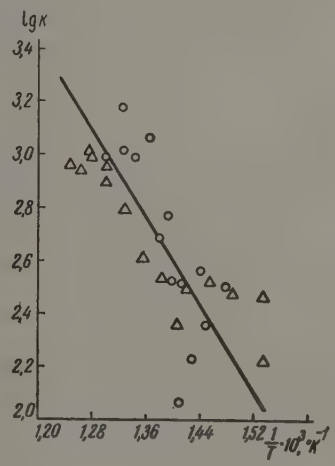


Рис. 8. Логарифм константы скорости как функция обратной абсолютной температуры. △ — 1-я серия; ○ — 2-я серия

правдывается для опытов второй серии (кривые *4*, *5*, *6*), где величина была, по-видимому, значительно меньше, чем в опытах первой серии * кривые *1*, *2*, *3*).

На рис. 8 представлена зависимость $\lg k - 1/T$. Из рисунка можно ви-еть, что экспериментальные точки группируются около прямой линии. чень большой разброс точек около этой прямой может быть объяснен, о-первых, тем, что во второй серии опытов использовалась циркониевая тружка, приготовленная из другой партии брикетов спрессованного орошка. Поскольку, однако, даже в случае использования стружки из анной партии скорости процесса при данной температуре иногда существенно различны, можно предполагать, что указанный разброс обусловлен основном различием в состоянии поверхности циркония.

Таким образом, с известным приближением константа скорости экспоенциально зависит от температуры, т. е.

$$k = Be^{-Q/RT},$$

* В первой серии опытов (кривые *1,2,3*) подъем давления от нуля до максимального роизводился за 15—20 мин., во второй — за 2—3 мин.

где B — постоянная, не зависящая от температуры, и Q — энергия акт ции процесса, который определяет скорость исследуемой реакции. В чины B и Q легко определить из графика на рис. 8. Оказывается,

$$Q \approx 21\,000 \text{ кал/моль}$$

и

$$B = 1{,}05 \cdot 10^9 \text{ мг}^2/\text{мин} = 4{,}86 \cdot 10^{-5} \text{ моль}^2/\text{сек}.$$

Следовательно, окончательно

$$k = 1{,}05 \cdot 10^9 \cdot e^{-21000/RT} \text{ мг}^2/\text{мин},$$

$$\Delta m^2 = 1{,}05 \cdot 10^9 \cdot e^{-21000/RT}\, t \text{ мг}^2.$$

Полученные данные позволяют сделать определенные выводы о механи реакции восстановления паров ZrJ_4 металлическим цирконием. В са деле, при данной температуре стружки скорость реакции (1) не зависи давления паров тетрайодида. Следовательно, она зависит от того, ка количество тетрайодида восстановилось до трийодида к моменту врем t. Поскольку продукт реакции, ZrJ_3, являясь малолетучим соединени остается на поверхности стружки, можно утверждать, что скорость в становления тетрайодида зависит от толщины пленки ZrJ_3 на поверхно стружки.

Очевидно, что реакция (1) может протекать либо на границе металл пленка ZrJ_3, либо на границе пар ZrJ_4 — пленка ZrJ_3. В первом слу скорость восстановления ZrJ_4 определялась бы скоростью диффузии че слой трийодида молекул ZrJ_4, во втором — атомов или ионов цирко Если бы стадией, определяющей скорость реакции (1), была диффуз молекул тетрайодида через ZrJ_3, то скорость образования трийодида висела бы от концентрации молекул ZrJ_4 на границе пар — пленка Zr Это, однако, противоречит экспериментальным данным. Отсюда следу что скорость реакции восстановления тетрайодида металлическим цир нием определяется процессом диффузии атомов или ионов циркония че слой образующегося трийодида. Реакция, таким образом, протекает границе пар — пленка ZrJ_3, где при любом давлении в области 10—250 рт. ст. имеется достаточно большое число молекул ZrJ_4, которые оче быстро реагируют с появляющимися на поверхности атомами или иона циркония. Найденное значение энергии активации $Q \approx 21\,000$ *кал/мо* является, следовательно, энергией активации диффузии атомов или ио циркония через слой ZrJ_3, а константа скорости k пропорциональна коэффициенту диффузии.

В заключение автор выражает благодарность проф. К. Д. Синель кову и В. И. Иванову за ценные указания и обсуждение.

Выводы

1. Исследована кинетика образования низших йодидов циркония п взаимодействии паров ZrJ_4 с циркониевой стружкой в области температ 300—530° С и давлений 10—250 *мм* рт. ст.

2. Показано, что при этом ZrJ_4 восстанавливается в основном ZrJ_3. Дийодид циркония, по-видимому, не образуется вовсе.

3. Установлено, что скорость роста слоя трийодида на поверхности ци кония выражается зависимостью (7) и что константа скорости экспоне циально зависит от температуры.

4. Для энергии активации процесса, который определяет скорос исследуемой реакции, получено значение $Q \approx 21\,000$ *кал/моль*. Таким пр цессом, по-видимому, является диффузия атомов или ионов циркония чер слой ZrJ_3.

Академия наук УССР
Физико-технический институт
Харьков

Поступила
12.VIII.1957

ЛИТЕРАТУРА

J. D. Fast, Z. anorgan. u. allgem. Chem., 239, 145, 1938.
J. H. Döring und K. Moliere, Z. Electrochem. Berichte der Bungengesellschaft für phys. Chemie, 56, 403, 1952.
L. L. Quill, The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1950.
Luster, editor, The Metallurgy of Zirconium, p. 135, McGraw-Hill Book Company, Inc. New York, 1955.
В. С. Емельянов, П. Д. Быстров, А. И. Евстюхин, Атомная энергия, 3, 122, 1956.

KINETICS OF THE REDUCTION OF ZrJ_4 VAPORS BY METALLIC ZIRCONIUM

F. I. Busol (Kharkov)

Summary

A method has been described for determining the kinetics of formation of the lower conium iodides on interaction of the tetraiodide with metallic zirconium. The method based on continuously following the changes (decreases) in vapor pressure of the ZrJ_4 pors as they are being reduced to the little volatile lower iodides.

It has been found that at temperatures of the zirconium 300—530° C and tetraiodide essures 10—250 mm Hg the ZrJ_4 molecules are reduced mainly to ZrJ_3. The reaction kes place on the metal surface with the formation of a strong ZrJ_3 film. Evidently under ese conditions zirconium diiodide does not form. For a given temperature of the zirconium the rate of growth of the triiodide layer with time obeys a parabolic law, the constant the parabolic law depending exponentially on the temperature. For the activation ergy of the process which determines the rate of the reaction studied the value ≃21 kcal/mole. Such a process is evidently diffusion of the atoms or ions of zirconium rough the ZrJ_3 layer.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 1,8-ДИОКСИ-2-(2′-ОКСИАЗОБЕНЗОЛ)-3,6-НАФТАЛИНДИСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ С ИОНАМИ ЦИНКА

В. Н. Толмачев, Г. Г. Ломакина и Л. А. Штучкина

Как было показано нами ранее [1], 1,8-диокси-2-(2′-оксиазобензо 3,6-нафталиндисульфонат натрия (так называемый кислотный хромт носиний) образует с ионами магния устойчивое комплексное соединен MgR_2^{6-}, константа нестойкости которого $K = 3{,}1 \cdot 10^{-9}$. Проведен исследование позволило разработать метод колориметрического опре ления магния в алюминиевых сплавах [2]. В настоящей статье приведен результаты изучения реакции взаимодействия красителя с ионами цин

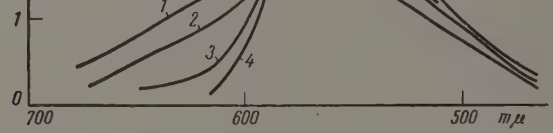


Рис. 1. Кривые поглощения растворов, содержащих краситель ($c_R = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*) и переменные концентрации ионов цинка: *1* — 0; *2* — $2 \cdot 10^{-5}$; *3* — $4 \cdot 10^{-5}$ и *4* — избыток цинка, pH = 10,3

Методика исследования и подготовка исходных веществ применяли такие же, как и в предыдущих наших работах [1, 3]. Источником ио цинка служил сульфат цинка, соответствующим образом очищенный проанализированный.

Прежде всего нами были получены кривые поглощения растворов, сод жащих краситель (с постоянной концентрацией $c_R = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$ *моль* и переменные концентрации ионов цинка. Опыты проводились при pH = 9,2; 10,3 и 11,5. Использована кювета с толщиной окрашенного сл l = 3,00 *см*. На рис. 1 приведены кривые, полученные при pH = 10 Та же картина наблюдается и при других значениях pH. Из рисунка вид что при λ = 590 mμ находится одна общая точка пересечения кривых. свидетельствует о наличии в растворе в основном одного равновесия, оп деляющего изменения кривых поглощения. В дальнейшем при иссле вании равновесий измерения оптических плотностей растворов произво лись нами при λ = 620 и 570 mμ.

Оптические плотности растворов стабильны во времени. Так, уже че 20 мин. после смешения растворов красителя, буфера и сульфата цин оптическая плотность смеси достигает постоянного значения и далее изменяется на протяжении более 2 час. Такие опыты проводились на

и шести значениях pH от 8 до 12 и при соотношении концентрации $_{Zn}$: $c_R = 1 : 2$.

Оптическая плотность растворов, содержащих $2{,}2 \cdot 10^{-4}$ *моль/л* ионов цин- и $4{,}4 \cdot 10^{-4}$ *моль/л* красителя, изменяется в зависимости от pH среды. рис. 2 приведена кривая зависимости $\Delta D = f$ (pH), где ΔD — разность жду оптическими плотностями раствора, содержащего краситель и ионы нка, и раствора, содержащего только краситель при том же значении I. Как видно из рисунка, оптическая плотность достигает максимального ачения при pH ~ 10. Опыты проводи- сь нами как в присутствии аммиачно- буфера, так и в безбуферных средах. обоих случаях были получены близкие зультаты.

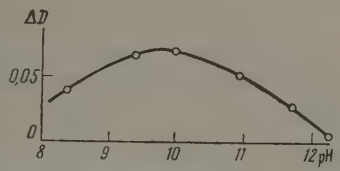
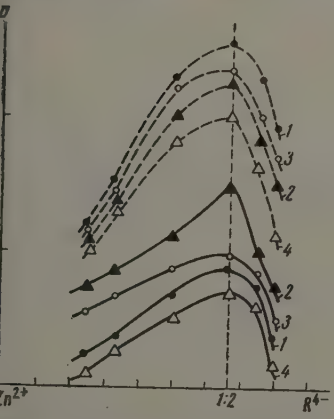


Рис. 2 Изменение оптической плотности растворов в зависимости от pH среды (без буфера)

Для определения отношения стехиомет- ческих коэффициентов в уравнении реак- ии образования комплекса цинка с кис- отным хромтемно-синим при pH = 8,80; 25: 10,3 и 11,5 были построены диаграм- ы состав — отклонение от аддитивного ачения оптической плотности. Измерения роизводились при $\lambda = 570$ и 620 mμ. Исходные растворы имели концент- ации $c_{Zn} = c_R = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*. Использовался аммиачный буфер. олщина слоя кюветы равна 0,05 *см*. Каждый раз измерялись оптиче- ие плотности двух серий растворов. Растворы первой серии содержали раситель, ионы цинка и буферную смесь, второй — краситель с той же концентрацией и буферную смесь. Полученные кривые ΔD — состав приведены на рис. 3, из которого видно, что при всех значениях pH наблюдается максимум при соотношении объемов $v_{Zn}:v_R = 1 : 2$, что позволяет приписать комплексу формулу ZnR_2.



с. 3. Определение состава комп- кса при различных значениях pH еды: *1* — 9,2; *2* — 10,3; *3* — 11,5; *4* — 5. Сплошные линии — при $\lambda = 570$ mμ; пунктирные — при $\lambda = 620$ mμ

По аналогии с исследованным нами ранее комплексом MgR_2^{6-} [1] можно предположить, что и в образовании комплекса ZnR_2^{6-} принимает участие R^{4-}-ион красителя. В области pH от 8,5 до 11,0 в растворах красителя имеет место равновесие:

$$R^{3-} \rightleftarrows R^{4-} + H^+, \qquad (1)$$

константа которого K_2 была определена нами ранее [3] и равна $5{,}3 \cdot 10^{-10}$. Как показали наши специальные опыты, в растворах сульфата цинка (без аммиачного буфера) с концентрацией $c_{Zn} \sim 10^{-4}$ *моль/л* при pH $\leqslant 10$ появ- ется едва заметный осадок гидроокиси цинка, растворяющийся и pH > 11. В присутствии красителя свободная концентрация ионов нка еще меньше, и образование гидроокиси должно наступать при > 10. Если исследовать равновесия в безбуферных средах при pH < 10, можно ограничиться рассмотрением равновесия:

$$ZnOH^+ \rightleftarrows Zn^{2+} + OH^-, \qquad (2)$$

я которого $K_{ZnOH} = 5 \cdot 10^{-5}$ [4].

Зная значения K_2 и K_{ZnOH}, а также состав комплекса, можно р считать то значение концентрации водородных ионов, $[H^+] = h$, при ко ром должен наблюдаться максимальный выход комплекса, диссоциир щего по уравнению:

$$ZnR_2^{6-} \rightleftarrows Zn^{2+} + 2R^{4-}.$$

Соответствующая расчетная формула, выведенная Н. П. Комарем в нашем случае имеет вид:

$$h = \frac{-K^2_w + \sqrt{K^2_w + 4qK_{ZnOH} \cdot K_2K_w}}{2qK_{ZnOH}}.$$

Подставляя $K_w = 10^{-14}$, $q = 2$ и значения K_2 и K_{ZnOH}, получаем $h_{макс} = 2 \cdot 10^{-10}$, что соответствует pH ~ 10. Действительно, как видно кривой рис. 3, которая характеризует выход комплекса, максимальн значение оптической плотнос наблюдается при pH ≈ 10. Э подтверждает правильность пре положения об участии в формир вании комплексного соединен ZnR_2^{6-} иона R^{4-}, образующего по уравнению (1).

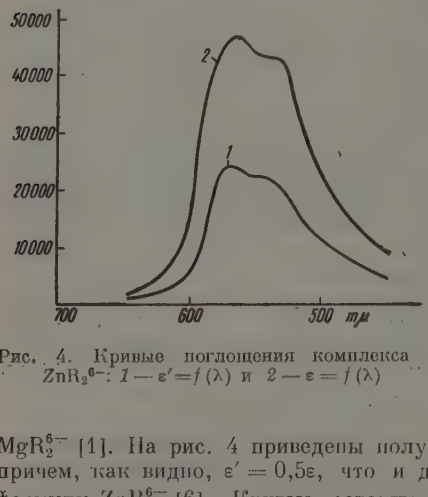


Рис. 4. Кривые поглощения комплекса ZnR_2^{6-}: $1 - \varepsilon' = f(\lambda)$ и $2 - \varepsilon = f(\lambda)$

О наличии в системе толь одного комплекса ZnR_2^{6-} свид тельствуют опыты, проведенн при pH = 10 для определен коэффициентов молярного погл щения комплекса по методу нас щения, т. е. при избытке в сист ме либо ионов цинка, либо кра сителя. Опыты и расчеты пров дились так, как это было сделан нами при исследовании комплекс MgR_2^{6-} [1]. На рис. 4 приведены полученные кривые $\varepsilon' = f(\lambda)$ и $\varepsilon = f(\lambda$ причем, как видно, $\varepsilon' = 0{,}5\varepsilon$, что и должно быть, если комплекс имее формулу ZnR_2^{6-} [6]. Кривые совершенно подобны. Это свидетельству о том, что как при избытке ионов цинка, так и при избытке красителя при pH = 10 образуется один и тот же комплекс ZnR_2^{6-}.

Для определения значения константы нестойкости комплекса, диссоциирующего по уравнению (3), были поставлены специальные опыты. Растворы содержали различные концентрации ионов цинка, указанные в таблице, причем соблюдалось условие $c_R = 2c_{Zn}$. Толщина окрашенного слоя $l = 0{,}05$ *см*. Определенные значения pH создавались щелочью и измерялись при помощи стеклянного электрода. Соответствующие данные приведены в таблице. Температура колебалась в пределах 20—22°C.

Результаты расчета константы нестой кости комплекса $K_{ZnOH} = 5 \cdot 10^{-5}$; $K_2 = 5{,}3 \cdot 10^{-10}$; $l = 0{,}05$ *см*; $\varepsilon = 45400$; $\varepsilon_3 = 12600$; $\varepsilon_4 = 13600$

$c_{Zn} \cdot 10^4$, $\frac{г\text{-}ион}{л}$	pH	D_{670}	$K \cdot 10^{11}$
1,0	9,37	0,213	3,1
1,0	9,56	0,216	1,8
1,0	9,55	0,214	2,9
1,3	9,70	0,283	1,7
1,3	9,60	0,285	1,1
1,7	9,32	0,359	5,2
2,5	9,32	0,549	4,7
2,7	9,60	0,598	2,3
2,7	9,68	0,582	6,6
3,3	9,60	0,733	1,4
3,3	9,77	0,725	5,7

$K = (3{,}3 \pm 1{,}3) \cdot 10^{-11}$

Учитывая равновесия (1), (2) и (3), материальный баланс веществ и закон Бера, можно вывести формулы, при помощи которых возможно рассчитать ε — коэффициент молярного поглощения комплекса и его кон

нту нестойкости K. Эта задача была решена Н. П. Комарем [5]. ли ввести обозначения:

$$[Zn^{2+}] = y, \quad [ZnOH^{+}] = u, \quad [R^{3-}] = t, \quad [R^{4-}] = z \text{ и } [ZnR_2^{2-}] = x.$$

в нашем случае можно записать следующую систему уравнений:

$$yK_w = K_{ZnOH}\,hu; \tag{5}$$

$$hz = K_2 t; \tag{6}$$

$$yz^2 = Kx; \tag{7}$$

$$c_{Zn} = y + u + x; \tag{8}$$

$$c_R = 2c_{Zn} = z + t + 2x; \tag{9}$$

$$D = t\varepsilon_3 + z\varepsilon_4 + x\varepsilon. \tag{10}$$

шение этой системы дает формулу, пригодную для расчета K:

$$K = \frac{yz^2}{x} = \frac{4hK_{ZnOH}K_2^2(c\beta\varepsilon - D\beta)(c\varepsilon - D)^2}{\alpha(\beta\varepsilon - \delta)^2(D\beta - c\delta)}, \tag{11}$$

е

$$\beta = h + K_2; \quad \alpha = K_{ZnOH}h + K_w; \quad \delta = 2h\varepsilon_3 + 2K_2\varepsilon_4.$$

В формуле (11) стоят величины, известные из начальных условий ыта, кроме ε. Эта величина может быть рассчитана на основании изрения двух значений оптической плотности, D_1 и D_2, для двух растов с концентрациями ионов цинка, c_1 и c_2. Формула для расчета имеет д [5]

$$\varepsilon = \frac{1}{l}\,\frac{D_1 - QD_2}{c_1 - Qc_2}, \tag{12}$$

е

$$Q = \left(\frac{D_1\beta - \delta c_1}{D_2\beta - \delta c_2}\right)^{1/2}.$$

Используя измеренные значения оптических плотностей и pH расторов, приведенные в таблице, по формуле (12) для $\lambda = 570$ нм был раситан коэффициент молярного поглощения комплекса, ε, который азался равным 45 400±900. Подставляя это значение и другие известные я каждого опыта величины в формулу (11), получаем ряд значений K. зультаты расчета приведены в таблице. Среднее значение $K = (3,3 \pm 1,3)\cdot 10^{-11}$, при ионной силе $\mu \approx 0,001$.

Полученные данные показывают, что ионы цинка образуют прочный мплекс с кислотным хромтемно-синим. Спектр поглощения комплекса красной области заметно отличается от спектра красителя. Водные расоры комплекса устойчивы во времени. В связи с этим кислотный хромно-синий может оказаться подходящим реактивом для колориметричего определения цинка.

Исследованный комплекс несколько прочнее комплекса MgR_2^{2-} в соответствии с большим значением электроотрицательности цинка по сравнею с магнием [7].

Выводы

1. Исследована реакция взаимодействия ионов цинка с кислотным ромтемно-синим.

2. Установлено, что в области pH ≥ 10 образуется комплекс ZnR_2^{2-}, нстанта нестойкости которого $K = 3,3\cdot 10^{-11}$.

3. Реакция взаимодействия кислотного хромтемно-синего с ионами нка, по-видимому, может быть использована для колориметрического ределения этого металла.

Харьковский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила
9.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Толмачев, Г. Г. Ломакина, Ж. физ. химии, 31, 1600, 1
2. Г. Г. Ломакина, В. Н. Толмачев, Заводск. лаборатория, 24, 694, 1
3. В. Н. Толмачев, Г. Г. Ломакина, Ж. физ. химии, 31, 1027, 1957.
4. G. Charlot, R. Gauguin, Les Methodes d'analyse des réactions en s tion, 1951.
5. Н. П. Комарь, Тр. Хим. факультета и Н.-и. ин-та химии Харьковск. ун 12, 61, 1954.
6. В. Н. Толмачев, Тр. Хим. факультета и Н.-и. ин-та химии Харьковск. ун 12, 85, 1954.
7. H. O. Pritchard, H. A. Skiner, Chem. Rev., 55, 745, 1955.

A SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF THE INTERACTION OF SODIUM 1,8-DIOXY-2-(2′-OXYAZOBENZENE)-3,6-NAPHTHYLENEDISULFONATE AND ZINC IONS

V. N. Tolmachev, G. G. Lomakina and *L. A. Shtuchkina (Kharkov)*

Summary

The interaction of zinc ions with sodium 1,8-dioxy-2-(2′-oxyazobenzene)-3.6-na thylene disulfonate has been studied with the aid of a spectrophotometric method.

At pH$\geqslant$10 a complex ZnR_2^{6-} has been revealed, the instability constant of wh is 3.3×10^{-11}. The reaction is of interest for the colorimetric determination of zinc.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIII 1959 № 4

ВЛИЯНИЕ ФЛУКТУАЦИЙ НА КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ БИНАРНЫХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ ВДАЛИ ОТ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ РАСТВОРЕНИЯ

А. Н. Киргинцев

В растворах в более или менее значительной степени существуют луктуации концентрации, представление о которых впервые было введено Смолуховским [1]. Флуктуации концентрации играют большую роль ри критических явлениях, когда работа, необходимая для изменения онцентрации раствора, мала и флуктуации получают значительное азвитие. Однако флуктуции концентрации могут получить значительное азвитие и вдали от критических температур. Этот вывод следует из результатов рентгенографического изучения структуры растворов и из результатов изучения молекулярного рассеяния света растворами [2—4]. . И. Френкель ввел понятие о гомофазных и гетерофазных флуктуациях рименительно к однокомпонентным системам [5]. В растворах на перое место выступают флуктуации концентрации—новый элемент структуры, оторый отсутствует в однокомпонентных системах. Но и в этом случае еобходимо различать два вида флуктуаций: 1) молекулы в флуктуационых положениях не образуют агрегатов; 2) молекулыв флуктуационных оложениях образуют агрегаты, т. е. комплексы молекул, которые в пловом движении участвуют как одно целое, как одна частица. Таким бразом в первом случае число молекул совпадает с числом частиц; во ором случае число частиц меньше, чем число молекул. Первый вид луктуаций, по-видимому, наиболее распространен, поскольку здесь не ужно больших взаимодействий между молекулами. Второй вид флукаций непосредственно примыкает к гетерофазным флуктуациям. Однако есь вряд ли можно применить этот термин: если в растворе возника- агрегат из двух или трех молекул второго сорта, то их нельзя еще итать за фазу чистого второго компонента. Поскольку образование аггатов предшествует образованию зародышей новой фазы, которые в кай-то промежуток своего развития должны рассматриваться также как регаты, то следует считать, что флуктуации с образованием агрегатов тречаются вблизи критической температуры растворения, а вдали от е мы имеем дело с флуктуациями без образования агрегатов. Поэто- мы будем рассматривать только последний вид флуктуаций.

Рассмотрим раствор двух компонентов, молярные доли которых будут и x_2. Выделим в растворе некоторый объем. Если в этом объеме содерится N молекул*, то из них Nx_1 будут молекулами первого сорта и Nx_2— лекулами второго сорта, однако это — средние величины. В действиьности всегда будут иметь место флуктуации концентрации, и действтельное количество молекул того или иного сорта будет отличным от еднего содержания. Пусть в начальный момент во всем объеме действиьные концентрации не отличаются от средних. По истечении некоторого емени установится флуктуационное равновесие, и в выбранном нами

* Мы не рассматриваем флуктуации плотности, а рассматриваем только флукции концентрации. Поэтому число молекул в выбранном нами объеме всегда одиково.

объеме количество молекул данного сорта увеличится или уменьшится сравнению со средним количеством. На такое перемещение в общем слу затрачивается некоторая работа. Поэтому в растворе можно различать д положения молекул данного сорта. Первое — когда действительные ко центрации не отличались от средних; тогда в выбранном нами объеме ра твора имелось бы Nx_1 и Nx_2 мест молекул первого и второго сорта. К перемещение в эти положения молекул потребуется определенная работ Второе — флуктуационные положения молекул первого и второго сорт при перемещении в эти положения молекул создаются флуктуации ко центрации и затрачивается иная работа, чем при перемещении молек в первое положение. Различие в работах переноса и дает нам право разл чать первое и второе положения. Таким образом, во всем объеме раство молекулы первого и второго сорта занимают x_{11} и x_{22} первых положений x_{12} и x_{21} вторых положений. Количество определенных положений м будем выражать в долях от общего количество молекул в растворе. Тогд

$$x_{11} = x_1 - x_{12}, \quad (1)$$
$$x_{22} = x_2 - x_{21}.$$

Величины x_{12} и x_{21} в общем случае имеют различные значения.

Свободная энергия бинарного раствора определяется выражение

$$F = n_1F_1^0 + n_2F_2^0 + n_1(E_1 - E_1^0) + n_2(E_2 - E_2^0) - kT\ln W, \quad (2)$$

где

$$F_1^0 = E_1^0 - TS_1^0 \text{ и } F_2^0 = E_2^0 - TS_2^0. \quad (3)$$

В этих выражениях E_1, E_2, E_1^0, E_2^0 означают молярные потенциальные энер гии первого и второго компонента в растворе и в чистом состоянии, S_1^0 S_2^0 — молярные энтропии первого и второго компонентов в чистом состоя нии; W — число способов, которыми молекулы первого и второго сорт могут быть размещены в растворе; n_1 и n_2 — число молекул первого второго компонента в растворе, выраженное в молях.

Если мы обозначим через N общее число молекул в растворе, то Nx Nx_{22} обозначают число молекул первого и второго сорта в первых положе ниях, а Nx_{12} и Nx_{21} — во вторых. Перестановки молекул первого сорта находящихся в первых положениях, с молекулами первого сорта, находя щимися во вторых положениях, не изменяют состояния системы и поэтом должны быть исключены из рассмотрения. Напротив, перестановки моле кул первого сорта, находящихся в первых положениях, с молекулами вто рого сорта, находящимися во вторых положениях, приводят к новом состоянию системы. Число их

$$W_{12} = \frac{(Nx_{11} + Nx_{21})!}{(Nx_{11})!\,(Nx_{12})!}. \quad (4)$$

Для второго компонента число перестановок молекул второго сорта находящихся в первых положениях, с молекулами первого сорта, нахо дящимися во вторых положениях,

$$W_{21} = \frac{(Nx_{22} + Nx_{12})!}{(Nx_{22})!\,(Nx_{12})!}. \quad (5)$$

Общее число перестановок будет равно

$$W = W_{12}W_{21}. \quad (6)$$

Используя формулу $\ln y! = y\ln y - y$, получим

$$\ln W = (Nx_{11} + Nx_{21})\ln(Nx_{11} + Nx_{21}) - Nx_{11}\ln Nx_{11} - Nx_{21}\ln Nx_{21} +$$
$$+ (Nx_{22} + Nx_{12})\ln(Nx_{22} + Nx_{12}) - Nx_{22}\ln Nx_{22} - Nx_{12}\ln Nx_{12}. \quad (7)$$

Примем, что

$$x_{11} + x_{21} \approx x_1 \quad \text{и} \quad x_{22} + x_{12} \approx x_2. \quad (8)$$

о допущение применимо, если величины x_{12} и x_{21} имеют хотя и разное, сравнимое значение. С учетом (8) уравнение (7) перепишем в такой рме:

$$\ln W = Nx_{11}\ln\frac{x_1}{x_{11}} + Nx_{21}\ln\frac{x_1}{x_{21}} + Nx_{22}\ln\frac{x_2}{x_{22}} + Nx_{12}\ln\frac{x_2}{x_{12}} \qquad (9)$$

и

$$k\ln W = R\left(n_{11}\ln\frac{x_1}{x_{11}} + n_{21}\ln\frac{x_1}{x_{12}} + n_{22}\ln\frac{x_2}{x_{22}} + n_{12}\ln\frac{x_2}{x_{12}}\right), \qquad (10)$$

е n_{11}, n_{22}, n_{12}, n_{21} — количество молекул первого и второго компонента первых и вторых положениях, выраженное в молях.

Уравнения (2) и (10) дают выражение свободной энергии раствора учетом флуктуаций. Применим это выражение для анализа условий вновесия.

Рассмотрим равновесие раствора с газообразной фазой. В состоянии вновесия скорость перехода молекул первого компонента из раствора газообразную фазу равна скорости перехода этих молекул из газообраз-ой фазы в раствор или с термодинамической точки зрения

$$\mu_1' = \mu_1'', \qquad (11)$$

де μ' означает химический потенциал первого компонента в растворе, $''$ — химический потенциал газообразной фазы. Химический потенциал ервого компонента в растворе определяется соотношением

$$\mu_1' = \left(\frac{\partial F}{\partial n_1}\right)_{V,\,T,\,n_2}. \qquad (12)$$

Уравнение (11) дает нам общее условие равновесия.

Мы рассматриваем два положения первого компонента в растворе — бычное и флуктуационное. Поэтому переход молекул первого сорта из азообразной фазы в раствор нужно разбить на два процесса: 1) процесс , 1, в котором молекулы первого сорта занимают первые положения растворе; 2) процесс 1, 2, в котором молекулы первого сорта занимают торые, флуктуационные положения в растворе. Процесс 1, 1 относится обычному равновесию, процесс 1,2 — к флуктуационному. Согласно ринципу микроскопической обратимости в «условиях равновесия любой олекулярный процесс и процесс, обратный данному, будут протекать в реднем с одинаковой скоростью» [6]. Поэтому скорость перехода моле-ул первого компонента из раствора в газообразную фазу в процессе , 1 и в процессе 1,2 будет равна скорости перехода этих молекул из азообразной фазы в раствор для этих процессов. С термодинамической очки зрения это означает, что химический потенциал первого компонента первом и втором положении в растворе равен химическому потенциалу ервого компонента в газообразной фазе, т. е.

$$\mu_{11}' = \mu_1'' \quad \text{и} \quad \mu_{12}' = \mu_1'', \qquad (13)$$

де μ_{11}' и μ_{12}' означает химический потенциал первого компонента в первых вторых положениях в растворе. Эти величины определяются соотноше-иями

$$\mu_{11}' = \left(\frac{\partial F}{\partial n_{11}}\right)_{V,\,T,\,n_{12},\,n_{22},\,n_{21}}; \qquad (14)$$

$$\mu_{12}' = \left(\frac{\partial F}{\partial n_{12}}\right)_{V,\,T,\,n_{11},\,n_{22},\,n_{21}}. \qquad (15)$$

равнения (13) дают нам условия детального равновесия.

Помня, что

$$n_1 = n_{11} + n_{12} \text{ и } n_2 = n_{22} + n_{21}, \qquad (16)$$

из уравнений (2) и (10) получим

$$\mu'_{11} = \mu'_{10} - \omega_{11} - RT \ln \frac{x_1}{x_{11}}. \quad (1$$

$$\mu'_{12} = \mu'_{10} - \omega_{12} - RT \ln \frac{x_2}{x_{12}}; \quad (1$$

где

$$-\omega_{11} = \frac{\partial}{\partial n_{11}} [n_1 (E_1 - E_1^0) + n_2 (E_2 - E_2^0)]; \quad (1$$

$$-\omega_{12} = \frac{\partial}{\partial n_{12}} [n_1 (E_1 - E_1^0) + n_2 (E_2 - E_2^0)]; \quad (2$$

$$\mu'_{10} = F_1^0. \quad (2$$

Мы видим, что величина μ'_{10} равна химическому потенциалу перво компонента в чистом состоянии. Величины ω_{11} и ω_{12} означают работу, к торую нужно затратить при переносе одного моля первого компонен в первые или вторые положения при неизменном составе раствора, т. при переносе моля первого компонента в бесконечно большое количест раствора.

Химический потенциал первого компонента в газообразной фазе

$$\mu''_1 = \mu''_{10} + RT \ln a''_1, \quad (22$$

где μ_{10} — химический потенциал в стандартном состоянии, a''_1 — активност первого компонента, μ'' означает химический потенциал в газообразно фазе. С учетом (13) из (17), (18) и (22) получим

$$x_{11} = a''_1 x_1 b_{11} \exp\left(\frac{\mu''_{10} - \mu'_{10}}{RT}\right), \quad (23$$

$$x_{12} = a''_1 x_2 b_{12} \exp\left(\frac{\mu''_{10} - \mu'_{10}}{RT}\right), \quad (24$$

где

$$b_{11} = \exp\left(\frac{\omega_{11}}{RT}\right), \quad (25$$

$$b_{12} = \exp\left(\frac{\omega_{12}}{RT}\right). \quad (26$$

Складывая уравнения (23) и (24) с учетом (1), найдем, что

$$x_1 = b_{11} (x_1 + \beta_{12} x_2)\, a''_1 \exp\left(\frac{\mu''_{10} - \mu'_{10}}{RT}\right), \quad (27$$

где

$$\beta_{12} = \frac{b_{12}}{b_{11}}. \quad (28$$

С другой стороны, из общего условия равновесия легко получить, что

$$x_1 = \frac{1}{\gamma_1} a''_1 \exp\left(\frac{\mu''_{10} - \mu'_{10}}{RT}\right), \quad (29$$

---

* Химический потенциал первого компонента в газообразной фазе определяетс уравнением (22), а в растворе в самом общем виде

$$\mu'_1 = \mu'_{10} + RT \ln a'_1,$$

где $a'_1 = x_1 \gamma_1$. В состоянии равновесия $\mu'_1 = \mu''_1$. Учитывая это условие, из преды дущего уравнения и из уравнения (22) получим (29).

де γ_1 — коэффициент активности первого компонента в растворе. Сравнивая (27) и (29), находим

$$\frac{1}{\gamma_1} = b_{11}(x_1 + \beta_{12}x_2). \tag{30}$$

Таким образом мы получили выражение для коэффициента активности учетом флуктуаций в растворе. Коэффициенты b_{11} и β_{12} в этом уравнении даны в неявной форме. Попытаемся определить теперь явную форму тих коэффициентов.

Значение коэффициента β_{12} определяется соотношением

$$\beta_{12} = \exp\left(\frac{\omega_{12} - \omega_{11}}{RT}\right). \tag{31}$$

еличины ω_{12} и ω_{11}, как уже указывалось, соответствуют работе, затрачиаемой при переносе молекул первого сорта во вторые и первые положеия. Разность $\omega_{12} - \omega_{11}$ будет, следовательно, соответствовать работе, котоая затрачивается при переносе молекул первого сорта из первых положеий во вторые. Следовательно, это есть работа, затрачиваемая на создание луктуаций концентрации. Зависимость этой величины от состава раствора общем виде найти трудно. Однако можно определить условия, которым олжна подчиняться зависимость $\omega_{12} - \omega_{11}$ от состава раствора. При $x_1 \to 0$ олекулы первого сорта находятся на больших расстояниях друг от друга взаимодействием их друг с другом можно пренебречь. В этом случае все еста молекул первого сорта будут равноценными, и, следовательно, раота, затрачиваемая на создание флуктуаций концентрации, здесь будет авна нулю. Поэтому в этом случае $\beta_{12} \to 1$. При $x_1 \to 1$ в растворе молекул торого сорта будет очень мало, а так как мы пренебрегаем и флуктуациями лотности, то здесь также все места первого компонента в растворе будут авноценными; работа, затрачиваемая на создание флуктуаций концентрации, здесь также будет равна нулю. Следовательно, в этом случае также $\beta_{12} \to 1$. Таким образом, мы имеем

$$\begin{aligned} \beta_{12} &\to 1 \quad \text{при } x_1 \to 0, \\ \beta_{12} &\to 1 \quad \text{при } x_1 \to 1. \end{aligned} \tag{32}$$

Этим условиям может удовлетворять, конечно, большое число функций, но мы выберем простейшую. Примем, что

$$\beta_{12} \to \exp(k_{12}x_1x_2). \tag{33}$$

Коэффициент k_{12} не зависит от состава раствора, но в него включен множитель $1/RT$.

Коэффициент β_{12} показывает нам влияние флуктуаций концентрации на коэффициент активности. Если работа флуктуации равна нулю для растворов любого состава, то β_{12} всюду равен единице, и флуктуации концентрации не влияют на коэффициент активности. Действительно, в этом случае из уравнения (30) имеем

$$\frac{1}{\gamma_1} = b_{11}(x_1 + x_2) = b_{11} \quad \text{при } \beta_{12} = 1, \tag{34}$$

т. е. коэффициент активности определяется молекулами, находящимися только в первых положениях. Примем, что раствор, в котором флуктуации концентрации не влияют на коэффициент активности, обладает свойствами регулярного раствора. Тогда

$$\ln \gamma_1 = -\ln b_{11} = kx_2^2 \quad \text{при } \beta_{12} = 1. \tag{35}$$

Естественно допустить, что характер зависимости величины b_{11} от состава одинаков для всех растворов конечно, коэффициент k может принять и

другое значение. Поэтому в общем случае

$$\ln b_{11} = -k_1 x_2^2. \quad (3$$

Коэффициент k_1 не зависит от состава раствора, но в него включен множ тель $1/RT$. Таким образом, свойства коэффициента b_{11} мы определили свойств регулярного раствора.

Мы рассматриваем растворы с неограниченной растворимостью комп нентов. Поэтому оба компонента равноценны, и уравнение (30) со всем последующими выводами можно применить и ко второму компонент Для этого индексы 1 и 2 нужно поменять местами. Уравнения для коэ фициентов активности обоих компонентов будут иметь такой вид:

$$\ln \gamma_1 = k_1 x_2^2 - \ln (x_1 + \beta_{12} x_2),$$
$$\ln \gamma_2 = k_2 x_1^2 - \ln (x_2 + \beta_{21} x_1), \quad (3$$

где

$$\beta_{12} = \exp (k_{12} x_1 x_2),$$
$$\beta_{21} = \exp (k_{21} x_1 x_2). \quad (38$$

Коэффициенты активности бинарного раствора связаны между собо уравнением Гиббса — Дюгема

$$x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1} = 0. \quad (39$$

Из уравнения (37) находим, что

$$\frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} = -2k_1 x_2 - \frac{1 - \beta_{12} + \beta_{12} k_{12} x_2 (x_2 - x_1)}{x_1 + \beta_{12} x_2} \quad (40$$

и

$$\frac{d \ln \gamma_2}{dx_1} = 2k_2 x_1 + \frac{1 - \beta_{21} + \beta_{21} k_{21} x_1 (x_1 - x_2)}{x_2 + \beta_{21} x_1}. \quad (41$$

Подставляя уравнения (40) и (41) в (39), получим после простейши преобразований

$$2k_2 + \frac{\frac{1 - \beta_{21}}{x_1} + \beta_{21} k_{21} (x_1 - x_2)}{x_2 + \beta_{21} x_1} = 2k_1 + \frac{\frac{1 - \beta_{12}}{x_2} + \beta_{12} k_{12} (x_2 - x_1)}{x_1 + \beta_{12} x_2}. \quad (42$$

При $x_1 \to 0$, $x_2 \to 1$ имеем

$$2k_2 - 2k_{21} = 2k_1 + k_{12}, \quad (43$$

или

$$2k_2 - 2k_1 = 2k_{21} + k_{12}. \quad (44$$

При $x_1 \to 1$, $x_2 \to 0$ имеем

$$2k_2 + k_{21} = 2k_1 - 2k_{12} \quad (45$$

или

$$2k_1 - 2k_2 = 2k_{12} + k_{21}. \quad (46$$

Из уравнений (44) и (46) следует, что

$$k_{12} = -k_{21}. \quad (47$$

Это соотношение позволяет ввести упрощение в обозначениях — величин k_{12} можно обозначить просто через k. Тогда

$$2(k_1 - k_2) = k. \quad (48$$

равнения для коэффициентов активности теперь можно записать в такой орме

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= k_1 x_2^2 - \ln (x_1 + \beta x_2), \\ \ln \gamma_2 &= k_2 x_1^2 - \ln (x_1 + \beta x_2) + \ln \beta, \\ \beta &= \exp (k x_1 x_2), \quad k = 2 (k_1 - k_2). \end{aligned} \tag{49}$$

В первых двух уравнениях (49) вторые члены правой части показывают лияние флуктуационного равновесия на коэффициент активности. При = 1 эти уравнения превращаются в обычные уравнения теории регуляр- ых растворов. Не может ли быть равной нулю работа, затраченная на оздание флуктуаций концентрации в растворе, исключая граничные слови (32)? Для таких предположений нет достаточных оснований и оэтому величина β никогда не равна единице, хотя и может приближаться ней достаточно близко *.

Отсюда следует, что уравнения регулярных растворов являются при- лижением к реальным растворам, поскольку для получения уравнений егулярных растворов из (49) нужно допустить, что величина β равна динице. Но для реальных растворов это может быть сделано при- лиженно.

Таким образом, мы получили известный вывод, что регулярные растворы вляются лишь приближением и реальным раствором и никогда не могут ыть реализованы в действительности (см., например, [7]). Поэтому урав- ения теории регулярных растворов плохо описывают экспериментальные анные. Согласно развитым в этой статье представлениям, причиной от- лонения свойств регулярных растворов от свойств реальных являются луктуации концентрации. Будет ли это основной, главной причиной от- лонений свойств регулярных растворов от свойств реальных? По види- ому, да. Теория регулярных растворов исходит из трех основных допу- ений: 1. Постоянство координационного числа молекул в растворе. 2. Учет взаимодействия только ближайших молекул. 3. Энтропия регу- лярного раствора равна энтропии идеального раствора, что означает пол- ную хаотичность в расположении молекул.

Поскольку жидкий раствор вдали от критических температур подобен твердому («квазикристаллическая» структура), а между молекулами во многих случаях нет дальнодействующих сил, то первые два допущения могут быть приняты без внесения существенных погрешностей в конечные результаты. Теория так называемых строго регулярных растворов пока- зывает, что отклонения от хаотического распределения молекул не оказы- вают существенного влияния на изменение энтальпии и энтропии раствора [8]. Поэтому и третье допущение также может быть принято без внесения существенных погрешностей в конечный результат.

Но несмотря на применимость этих допущений, свойства регулярных растворов отличаются от свойств реальных растворов. Поскольку в реаль- ных растворах всегда существуют флуктуации концентрации, то естест- венно предполагать, что они ответственны за эти отличия.

Экспериментальные данные сравнительно хорошо описываются раз- личными эмпирическими уравнениями, среди которых наибольшее распро- странение получили уравнения Маргулеса [9]:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= (2B - A) x_2^2 + 2 (A - B) x_2^3, \\ \ln \gamma_2 &= (2A - B) x_1^2 + 2 (B - A) x_1^3; \end{aligned} \tag{50}$$

* В области критических явлений величина β может быть равной единице и не при граничных условиях. В дальнейшем мы обсудим этот вопрос более подробно.

и уравнения Редлиха и Кистера [10]:

$$\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = (1 - 2x_1) D + [6x_1 (1 - x_1) - 1] C, \quad (5$$

где A, B, C, D — эмпирические постоянные.

Уравнения Маргулеса основаны на разложении значения упругости па в степенной ряд, а уравнения Редлиха и Кистера основаны на разложении свободной энергии раствора в степенной ряд. Здесь мы ограничили двумя первыми членами. В таком виде эти уравнения обычно и приме няются для интерпретации экспериментальных данных.

Уравнения (50) и (51) непосредственно следуют из наших уравнений (49). Это можно показать следующим путем.

Коэффициент β в уравнениях (49) можно представить в виде степе ного ряда

$$\beta = 1 + kx_1x_2 + \frac{(kx_1x_2)^2}{2!} + \ldots \quad (5$$

Если

$$k < 1, \quad (5$$

то в этом уравнении можно ограничиться двумя первыми членами. Подставляя значение β в первое из уравнений (49), получим

$$\ln \gamma_1 = k_1x_2^2 - \ln (x_1 + x_2 + kx_1x_2^2), \quad (54$$

или

$$\ln \gamma_1 = k_1x_2^2 - \ln (1 + kx_1x_2^2). \quad (55$$

Учитывая, что величина $kx_1x_2^2$ согласно, условию (53), много меньше единицы, из (55) получим

$$\ln \gamma_1 = k_1x_2^2 - kx_1x_2^2, \quad (56$$

или

$$\ln \gamma_1 = (k_1 - k) x_2^2 + kx_2^3. \quad (57$$

Для второго компонента аналогичным путем получим

$$\ln \gamma_2 = (k_2 + k) x_1^2 - kx_1^3. \quad (58$$

Уравнения (57) и (58) представляют двучленные уравнения Маргулеса (50) Из уравнений (57), (58) и (50) находим, что

$$A = k_2, \quad B = k_2, \quad 2 (A - B) = k. \quad (59$$

Таким образом мы получили уравнения Маргулеса. Условие (53) показывает, что эти уравнения применимы там, где флуктуации концентрации имеют не слишком большое развитие, т. е., когда величина k имеет достаточно малое значение.

Уравнение Редлиха и Кистера (21), в противоположность уравнениям Маргулеса, вне всяких допущений следует из уравнений (49). Действительно, из (49) мы находим, что

$$\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = k_1x_2^2 - k_2x_1^2 - \ln \beta \quad (60)$$

или с учетом (48) и после проведения некоторых преобразований

$$\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = k_1 + 2 (k_2 - 2k_1) x_1 - 3 (k_2 - k_1) x_1^2. \quad (61)$$

С другой стороны, уравнение (51) легко привести в такой вид:

$$\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = (D - C) + 2 (3C - D) x_1 - 6Cx_1^2. \quad (62)$$

Мы видим, что уравнения (61) и (62) тождественны. Следовательно, уравнения (49) могут быть сведены к двучленному уравнению Редлиха и

стера. Сравнивая коэффициенты в уравнениях (61) и (62), находим, что

$$k_2 = C + D, \quad k_1 = D - C \tag{63}$$

$$D = \frac{k_2 + k_1}{2}, \quad C = \frac{k_2 - k_1}{2}. \tag{64}$$

Выше указывалось, что уравнения Маргулеса и Редлиха — Кистера равнительно хорошо описывают экспериментальные данные. Тем самым тпадает вопрос о проверке соответствия уравнений (49) экспериментальным данным, поскольку уравнения Маргулеса и Редлиха—Кистера могут быть получены из этих уравнений.

Выводы

1. Выведены уравнения для коэффициентов активности бинарного раствора с учетом флуктуаций концентрации [уравнения (49)]. Из этих уравнений следуют эмпирические уравнения Маргулеса и Редлиха—Кистера.

2. Из развитых в работе представлений о флуктуациях концентрации следует, что последние являются главной причиной отклонений свойств регулярных растворов от свойств реальных растворов.

Академия наук СССР
Дальневосточный филиал
Владивосток

Поступила
10.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Smoluchowsky, Ann. d. Phys., 25, 205, 1908.
2. М. И. Шахпаронов, Ж. физ. химии, 27, 87, 1953.
3. М. И. Шахпаронов и Н. Г. Шленкина. Ж. физ. химии, 28, 1910, 1954.
4. М. И. Шахпаронов и Н. Г. Шленкина, Докл. АН СССР, 96, 55, 1953.
5. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1945.
6. К. Денбиг. Термодинамика стационарных необратимых процессов, ИИЛ, М., 1954.
7. H. Mauser u. G. Kortüm, Z. Naturforsch., 10a, 300, 1955.
8. М. И. Шахпаронов, Введение в молекулярную теорию растворов. Гостехтеоретиздат, Москва, 1956.
9. H. Margules, Sitzungsber. Österr. Acad. Wiss. Math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb, 104, 1243, 1895.
10. O. Redlich, A. K. Kister, Industr. and Engng Chem., 40, 345, 1948.

THE EFFECT OF FLUCTUATIONS ON THE ACTIVITY COEFFICIENT OF BINARY NON-ELECTROLYTES FAR FROM THE CRITICAL SOLUTION TEMPERATURES

A. N. Kirgintsev (Vladivostock)

Summary

The effect of concentration fluctuations on the activity coefficient of a binary solution has been examined. With account of the fluctuations equations 49 have been derived. From these there follow the empirical equations of Margules and Redlich — Kister. In the study the conception has been developed that concentration fluctuations are one of the main causes for the deviation of the properties of regular from those of real solutions.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМ, ОБРАЗОВАННЫХ СПИРТАМИ И ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ. II

З. С. Друтман

Изучение характера взаимодействия между молекулами в системах алифатический спирт — карбоновая кислота представляет практический и теоретический интерес. В частности, вполне возможно, что образование довольно прочных межмолекулярных соединений через водородную связь является причиной, не только тормозящей процесс этерификации при низких температурах, но и определяющей положение равновесия его. Во всяком случае факты указывают на то, что в парообразной фазе (где межмолекулярные силы проявляются слабее), по сравнению с жидкой, положение равновесия сдвинуто в сторону образования эфира и воды [1]. В связи с этим возникает необходимость установить, в каких молекулярных соотношениях и между какими атомами и атомными группами возникает водородная связь.

В работах Н. А. Измайлова с сотрудниками [2, 3] установлено образование в таких системах межмолекулярных соединений состава AB и A_2B (A — спирт, B — кислота). Там же приводится предполагаемая схема строения образующихся соединений из отдельных молекул компонентов. Однако имеющийся в настоящее время фактический материал о строении ассоциатов алифатических спиртов и карбоновых кислот, а также результаты исследования их смесей по некоторым свойствам [4, 5], позволяют думать, что в указанных системах образуются также соединения состава AB_2 и более сложного строения, особенно в отсутствие индифферентного растворителя. В пользу этого свидетельствуют исследования А. Е. Луцкого [6], В. И. Данилова [7] и В. М. Чулановского [8], в которых установлено, что ассоциированные вещества способны вступать во взаимодействие целыми комплексами.

В первой статье [5] было показано, что в системе уксусная кислота — этиловый спирт образуется несколько сольватных комплексов как с преобладающим содержанием этилового спирта, так и с преобладающим содержанием уксусной кислоты. В настоящей работе произведена попытка конкретизировать состав сольватов в указанной системе путем воздействия на нее индифферентного растворителя в сочетании с нагреванием. В качестве растворителей использовались бензол и четыреххлористый углерод.

Экспериментальная часть

Тройные системы: уксусная кислота — этиловый спирт — бензол и уксусная кислота — этиловый спирт — четыреххлористый углерод готовились из растворов уксусной кислоты и этилового спирта в соответствующем растворителе. Смешением этих растворов в различных объемных отношениях приготовлялись изоконцентраты, и в момент приготовления измерялись удельный вес, вязкость и диэлектрическая проницаемость смесей при 10, 30 и 60° С. Так как диэлектрические свойства смесей уксусной кислоты и этилового спирта ранее не изучались, то была измерена диэлектрическая проницаемость также указанной двойной системы.

Удельный вес измерялся в пикнометрах на 5 *мл*, вязкость — в вискозиметрах закрытого типа. Измерение диэлектрической проницаемости производилось по методу биений при длине волны 300 *м*. Экспериментальные данные послужили основой для

счета общей молярной поляризации смесей уксусной кислоты и этилового спирта нистом состоянии по формуле Онзагера — Кирквуда

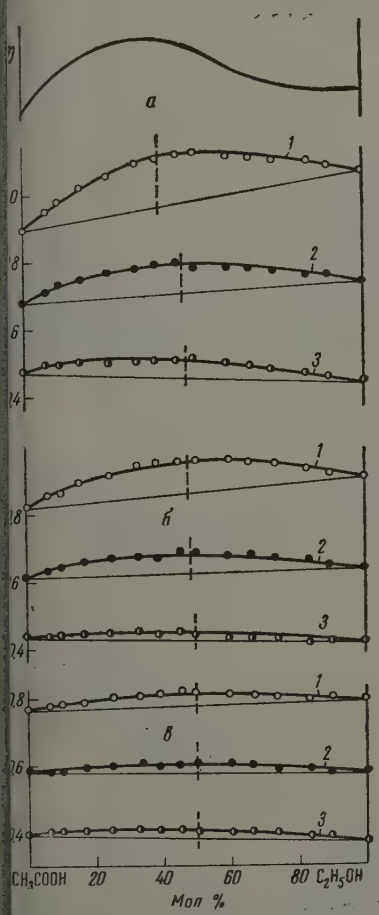
$$P_{2,3} = \frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{9\varepsilon} \frac{aM_2 + bM_3}{d}, \quad (1)$$

з растворах с бензолом и четыреххлористым углеродом по формуле

$$P_{2,3} = \left[\frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{9\varepsilon} - Kd\right] \frac{M_1 N_1}{dN_2} + \frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{9\varepsilon} \frac{aM_2 + bM_3}{d}, \quad (2)$$

нованной на уравнении (1) и правиле смешения. Здесь ε и d — диэлектрическая оницаемость и удельный вес системы, M_1, M_2 и M_3 — молекулярные веса раствори-ля и растворенных веществ, N_1 и N_2 — молярные доли растворителя и смеси раство-нных веществ в растворе, a и b — молярные доли растворенных веществ в растворе нной концентрации, K — удельная поляризация растворителя.

Результаты исследования отнесены к бинарной системе уксусная кис-та — этиловый спирт, предполагая, что бензол и четыреххлористый



ис. 1. Вязкость системы в присутствии нзола: *а*—31,83 мол.%; *б*—50,00 мол.%; —70,03 мол.%; *1* —10°; *2*—30°; *3*—60°C

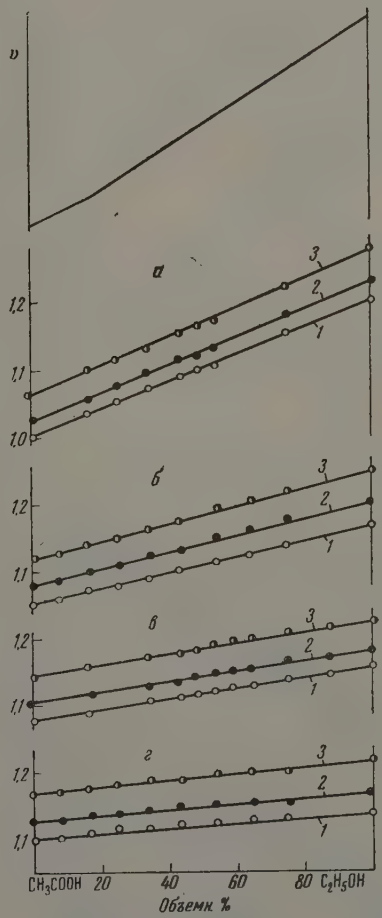


Рис. 2. Удельный вес системы в присутствии бензола: *а*—25,00 мол.%; *б* —50,00 мол.%; *в* —65,08 мол.%; *г* — 79,14 мол.%; *1* — 10°; *2*—30°; *3*—60°C

глерод как индифферентные растворители определяют лишь степень и орму ассоциации компонентов и их сольватации друг другом, сами же дают продуктов взаимодействия. Это предположение подтверждается

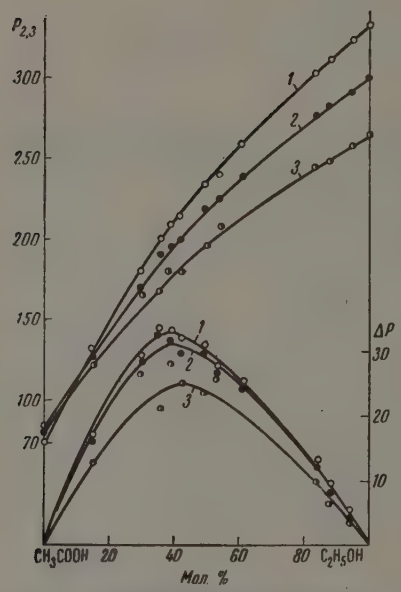


Рис. 3. Молекулярная поляризация системы: *1*—10°; *2*—30°; *3*—60°С

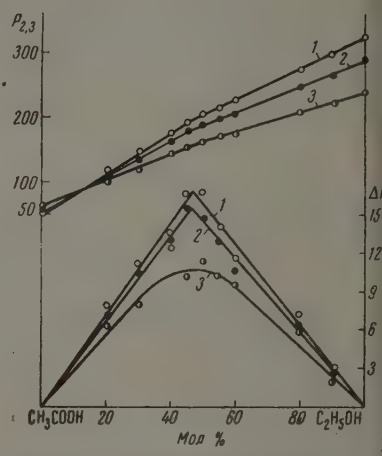


Рис. 4. Молекулярная поляризация си стемы в присутствии 25,00 мол. % бе зола: *1*—10°; *2*—30°; *3*—60°С

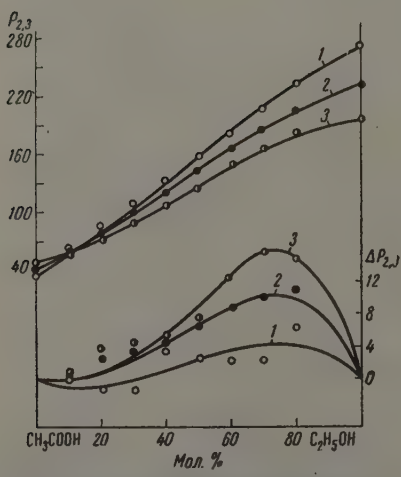


Рис. 5. Молекулярная поляризация системы в присутствии 50,00 мол. % бензола: *1*—10°; *2*—30°; *3*—60°С

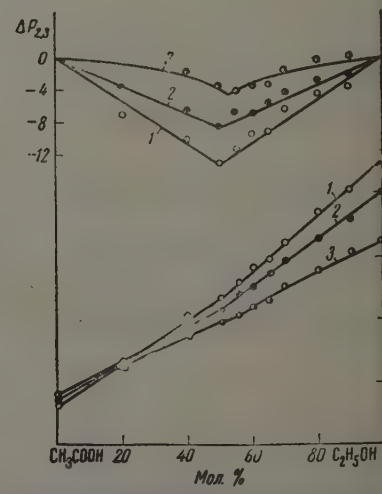


Рис. 6. Молекулярная поляризация с стемы в присутствии 65,08 мол. % бе зола: *1*—10°; *2*—30°; *3*—60°С

нашем исследовании тем, что растворение в бензоле и четыреххлористом углероде приводит к одним и тем же изменениям в свойствах системы уксусная кислота — этиловый спирт.

На рис. 1 изображены изотермы вязкости системы при различных содержаниях бензола. Для сравнения приведена изотерма вязкости системы из бензола при 10° (сплошная линия) [5]. Из рисунка видно, что при смешении уксусной кислоты с этиловым спиртом вязкость системы изменяется с положительным отклонением от аддитивной величины: кривые изотерм проходят через максимум. Влияние бензола сказывается в том, что максимальное отклонение вязкости от аддитивности смещается из области уксусной кислоты к эквимолекулярному соотношению компонентов; при этом положительное отклонение вязкости от аддитивности сохраняется и при весьма больших концентрациях бензола. Это можно толковать как результат взаимодействия компонентов.

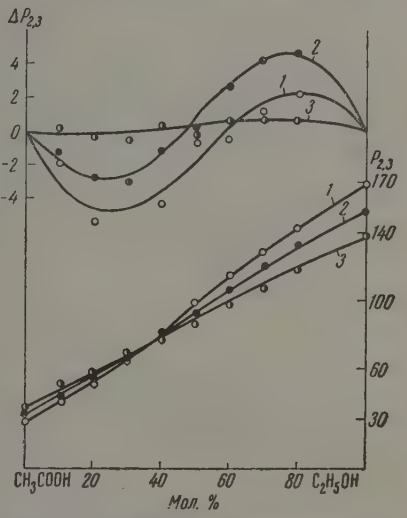


Рис. 7. Молекулярная поляризация системы в присутствии 79,14 мол. % бензола: 1—10°; 2—30°; 3—60°С

Изменение удельного объема системы в функции объемных процентов подтверждает эту мысль. Как видно из рис. 2, система образуется без расширения, несмотря на разрушение ассоциированных комплексов системы. В чистой системе без бензола (сплошная линия) наблюдается даже небольшое сжатие в области больших концентраций уксусной кислоты.

Таким образом, несмотря на диссоциирующее действие бензола, в системе сохраняются комплексы из уксусной кислоты и этилового спирта, которые, по-видимому, значительно прочнее цепочечных ассоциатов кислоты и спирта. Образование таких комплексов отражается не только на вязкости и удельном объеме системы, но и на других ее свойствах. В частности, диэлектрические свойства системы также испытывают отклонение от аддитивной величины, причем характер изменения диэлектрической проницаемости и молекулярной поляризации, рассчитанной по (1) и (2), совершенно тождественный. На рис. 3—7 изображены изотермы молекулярной поляризации системы в присутствии различного содержания бензола. Из них видно, что растворитель приводит к довольно сложным изменениям в системе. Если в бинарной системе без бензола (рис. 3) молекулярная поляризация испытывает значительное положительное отклонение от аддитивной величины с максимумом около 40 мол. % спирта, при растворении ее в бензоле максимум отклонения от аддитивности перемещается к эквимолекулярному соотношению компонентов. Но в присутствии 25 мол. % бензола (рис. 4) отклонение от аддитивности резко падает, в растворе с 50 мол. % бензола (рис. 5) поляризация системы изменяется по S-образной кривой, а при дальнейшем увеличении содержания бензола в растворе S-образные кривые изотерм поляризации переходят в кривые с отрицательным отклонением от аддитивной величины (рис. 6). При значительных содержаниях бензола в растворе (79,14 мол. %) кривые снова становятся S-образными (рис. 7).

Как отмечалось выше, растворение в четыреххлористом углероде приводит к таким же изменениям в свойствах системы. Различие лишь в том, что превращение положительного отклонения от аддитивной величины диэлектрических свойств системы в отрицательное отклонение

в четыреххлористом углероде происходит раньше, так что излом на крив обращен к оси состава уже при 50 мол. % четыреххлористого углерод Результаты исследования растворов в четыреххлористом углероде п 10° С приведены в таблице.

Удельный вес, вязкость и диэлектрические свойства системы уксусная кислота этиловый спирт в присутствии четыреххлористого углерода при 10 °С

Мол. % C_2H_5OH	0	20	30	40	50	60	70	80	100
				25 мол. % четыреххлористого углерода					
d	1,2532	1,2230	1,2071	1,1918	1,1752	1,1587	1,1434	1,1251	1,09
η	1,156	1,398	—	1,535	1,550	1,548	1,564	1,556	1,55
ε	3,662	6,671	8,258	9,769	11,12	12,40	—	15,00	17,50
$P_{2,3}$	48,81	109,30	140,93	170,32	197,77	223,21	—	275,30	324,70
				50 мол. % четыреххлористого углерода					
d	1,3928	1,3802	1,3720	1,3670	1,3542	1,3472	1,3348	1,3277	1,30
η	1,046	1,174	—	1,259	1,287	1,317	—	1,335	1,34
ε	2,801	3,839	—	5,092	5,493	6,410	7,182	7,848	9,28
$P_{2,3}$	39,71	76,44	—	119,22	133,69	165,08	191,93	214,49	263,
				65 мол. % четыреххлористого углерода					
d	1,4665	1,4601	1,4540	1,4488	1,4452	1,4381	1,4332	1,4280	1,41
η	1,063	1,146	1,164	1,177	1,216	1,226	—	1,239	1,25
ε	2,555	3,075	3,357	3,585	3,872	4,240	4,600	4,875	5,71
$P_{2,3}$	36,93	65,25	80,58	92,80	108,21	130,85	147,24	161,77	199,
				80 мол. % четыреххлористого углерода					
d	1,5320	1,5302	1,5272	1,5260	1,5241	1,5203	1,5153	1,5130	1,50
η	1,100	1,120	1,130	1,143	1,140	1,158	1,177	1,168	1,1
ε	2,384	2,600	2,690	—	2,900	—	3,104	3,200	3,3
$P_{2,3}$	33,36	54,12	65,13	—	86,43	—	107,69	117,15	137,4

Молярная поляризация ассоциированных веществ зависит от степе и формы ассоциации. Следовательно, наблюдающаяся сложная зависимос диэлектрических свойств системы уксусная кислота — этиловый спирт содержания индифферентного растворителя в растворе свидетельству о сложных превращениях ассоциированных комплексов уксусной кислот и этилового спирта в растворах. Для карбоновых кислот и алифатически спиртов известны две формы ассоциации: цепочечная и кольцевая. Опы автора приводят к выводу, что при растворении в индифферентных ра творителях цепочечные комплексы уксусной кислоты разрушаются с обр зованием кольцевых димеров, а кольцевые комплексы этилового спир сначала раскрываются в цепочки, а затем полностью разрушаются. Пр вращение форм ассоциации заканчивается у них примерно при содержан 50—60 мол. % растворителя. Характерно, что в четыреххлористом угл роде превращение заканчивается несколько раньше, чем в бензоле.

Образование системы уксусная кислота — этиловый спирт сопрово дается превращением и разрушением различных форм ассоциации комп нентов, с одной стороны, и образованием смешанных комплексов сольватов, с другой. В чистой системе и в концентрированных ее раствор значительную роль играют процессы превращения и разрушения ассоци рованных комплексов кислоты и спирта. Вместе с тем димеры уксусн

слоты вступают в связь с отдельными молекулами этилового спирта образованием сольватов разного состава. При этом образуются главным разом соединения, в которых на две молекулы уксусной кислоты приходится одна молекула этилового спирта. Это отражается на изотермах ученных свойств положительным отклонением от аддитивной величины максимумом около 40 мол. % спирта. Начиная с раствора, содержащего —60 мол. % и больше растворителя, преобладающим процессом в стеме становится процесс образования эквимолекулярного соединения. разование соединений из двух молекул спирта с одной молекулой кисты, о которых говорит Н. А. Измайлов [2, 3], имеет, по-видимому, место растворах с большим содержанием растворителя.

Выводы

Показано, что состав образующихся соединений в системе уксусная слота — этиловый спирт зависит от окружающей среды. В чистой системе и в концентрированных растворах ее в индифферентных растворилях образуются различные по составу соединения, но главным образом соотношении одна молекула спирта на две молекулы кислоты. С увеличением количества растворителя растет доля эквимолекулярных соединений.

Черновицкий государственный университет

Поступила 11.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

А. Н. Трофименко, Ж. физ. химии, **21**, 296, 1947.
Н. А. Измайлов и Л. Л. Спивак, Тр. Ин-та химии, Харьк. гос. ун-т, 7, 153, 1950.
Н. А. Измайлов, Л. Л. Спивак и В. Левченкова, Тр. Ин-та химии, Харьк. гос. ун-т, **7**, 123, 135, 1950.
А. С. Наумова, Ж. общ. химии, **23**, 739, 1953.
З. С. Друтман, Ж. общ. химии, **25**, 30, 1955.
А. Е. Луцкий, Ж. общ. химии, **24**, 74, 203, 440, 1954.
В. И. Данилов, А. М. Зубко и А. И. Данилова, Ж. экспер. и теор. физики, **19**, 242, 1949.
В. М. Чулановский, Докл. АН СССР, **93**, 25, 1953.

PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS OF SYSTEMS FORMED BY ALCOHOLS AND ORGANIC ACIDS

II. THE SPECIFIC GRAVITY, VISCOSITY AND DIELECTRIC CONSTANT OF THE SYSTEM ACETIC ACID—ETHYL ALCOHOL IN BENZENE AND CARBON TETRACHLORIDE SOLUTIONS

Z. S. Drutman (Chernovitsi)

Summary

It has been shown that the compounds formed in the system acetic acid—ethyl alcohol pend upon the surrounding medium. In a pure system and in concentrated solutions indifferent solvents compounds of different composition, but mainly in a ratio of one cohol molecule to two of acid are formed. With increase in the solvent ratio the fraction equimolecular compounds increases.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ВОДОРОДОМ И ДЕЙТЕРИЕМ

С. Л. Киперман и А. А. Баландин

Нахождение величин энергий связи поверхности катализаторов с реагирующими веществами представляет существенный интерес для решени ряда проблем теории катализа и выяснения механизма каталитически процессов.

Обычно применяемые для определения энергий связи термохимически и спектроскопический методы относятся к объемным соединениям и н могут характеризовать свойства поверхности катализаторов. Такую воз можность дает метод адсорбционно-химических равновесий [1], при помощ которого нами определены значения энергии связи поверхности никеле вого катализатора с кислородом [2]. Одним из авторов [3] был предложе кинетический метод, примененный затем для определения энергий связ различных катализаторов с углеродом, кислородом и водородом [4—7 Указанный метод до последнего времени был применен лишь к окисным ка тализаторам, а для металлических катализаторов не использовался ввиду трудности осуществления необходимого числа реакций разного тип в близких условиях.

Недавно авторами [8] было кратко сообщено о возможности примен ния варианта кинетического метода для нахождения величин энергий свя зи никелевых катализаторов с элементами органических соединени при помощи ряда неиспользованных ранее реакций.

Ниже описано применение варианта кинетического метода для опред ления величин энергии связи поверхности различных металлических ка тализаторов с легким и тяжелым водородом.

Расчет энергий связи

В ранее опубликованных работах [4—7] энергия связи $Q_{\text{H-K}}$ (К — поверхность катализатора) определялась одновременно с энергиям связи $Q_{\text{C-K}}$ и $Q_{\text{O-K}}$ путем осуществления на данном катализаторе несколь ких реакций, обычно — дегидрогенизации углеводорода и спирта, деги ратации спирта и измерения их энергии активации. Для нахождени энергий связи из кинетических данных является заманчивым использова реакцию пара-ортопревращения водорода

$$n\text{-}H_2 \rightarrow o\text{-}H_2, \qquad ($$

поскольку здесь определяемые на опыте величины должны приводить к п лучению только одной энергии связи (чем избегаются неточности, обусло ленные наложением на одновременно определяемые энергии связи возмож ных погрешностей при измерении энергии активации той или ин реакции).

Реакция пара-ортопревращения водорода на различных поверхностя как известно, протекает уже при низких температурах. Механизм реакц при интересующих нас высоких температурах (комнатных и выше), око

ательно не выяснен [9, 10]. Бонхеффер и Фаркас [11] предполагают, го процесс протекает через стадии:

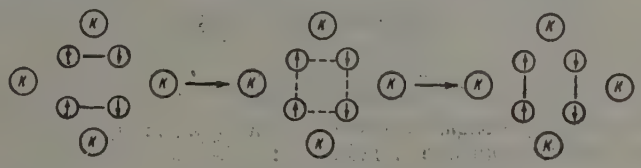
$$n\text{-}H_2 + 2K \rightarrow 2K - H \rightarrow 2K + o\text{-}H_2, \qquad (2)$$

. е. через химическую адсорбцию водорода в атомарной форме и его десорбию. Райдил [12] развивает представление о том, что реакции такого ипа идут через взаимодействие химически адсорбированных атомов молекулами, удерживаемыми поверхностью за счет физической адорбции:

$$n\text{-}H_2 + H - K \rightarrow H_3K \rightarrow K - H + o\text{-}H_2. \qquad (3)$$

обеих этих схемах принимается, что реакция протекет через адсорбцию одорода в виде атомов.

Пара-ортопревращение водорода может быть представлено следующей хемой мультиплетной теории катализа [13] (см. схему). На этой схеме



стрелки в кружках показывают ориентацию спинов, соответственно, в молекулах пара- и ортоводорода.

Если реакция лимитируется стадией адсорбции на поверхности, то высота ее энергетического барьера может быть найдена из уравнения [3]:

$$E_1 = -2Q_{H-H}^{пара} + 4Q_{H-K}, \qquad (4)$$

где $Q_{H-H}^{пара}$ — энергия разрыва связи в молекуле n-H_2. При комнатных и более высоких температурах она лишь незначительно отличается от средней энергии связи Q_{H-H} для водорода нормального состава [14] и может быть в дальнейшем заменена величиной Q_{H-H}.

Если процесс лимитируется стадией десорбции, то высота энергетического барьера находится из уравнения:

$$E_1' = -4Q_{H-K} + 2Q_{H-H}^{орто}; \qquad (5)$$

энергия разрыва связи в молекуле орто-водорода $Q_{H-H}^{орто}$ при высоких температурах также практически равна Q_{H-H}.

Одним из авторов [3] было постулировано соотношение между высотой энергетического барьера и определяемой на опыте величиной энергии активации ε:

$$\varepsilon \approx -\gamma E, \qquad (6)$$

где $\gamma \approx {}^3/_4$. Это соотношение может содержать также численно небольшой свободный член, который в первом приближении опускается. Соотношение (6) оказывается близким к соотношению типа Бренстеда, постулированному М. И. Темкиным [15] для гетерогенного катализа. Широкая применимость аналогичного соотношения для газовых реакций была показана Н. Н. Семеновым [16]. Аналогия между соотношением Семенова и соотношением (6) рассмотрена в [5]. Для обратной реакции должно иметь место соотношение

$$\varepsilon \approx (1 - \gamma) E. \qquad (7)$$

При миграции атомов водорода по поверхности, т. е. для перехода от одного атома катализатора к другому, иначе, — десорбции с одно места поверхности и адсорбции на другом, атомам водорода также нес ходимо преодолеть энергетический барьер. Так, по данным [17], энерг активации поверхностной диффузии водорода, адсорбированного на н келе, равна 7±1 *ккал*. Энергетический барьер может представлять собс наибольший из барьеров элементарных процессов, совокупность которы составляет поверхностную миграцию. Можно думать, что верхним пр делом энергетического барьера миграции является энергия десорбц атома.

Энергия связи поверхности катализатора с дейтерием может быть пол чена аналогичным образом из данных по реакции орто-парапревращени дейтерия:

$$o\text{-}D_2 = n\text{-}D_2. \quad (8)$$

Для обоих возможных механизмов реакции, соответствующих рассмо ренным в отношении реакции (1), можно написать следующие выражения

$$4Q_{D-K} - 2Q_{D-D}^{орто} = E_2 \quad (9)$$

и

$$-4Q_{D-K} + 2Q_{D-D}^{пара} = E_2'. \quad (10)$$

Величины Q_{D-K} можно вычислить также и из данных по реакци изотопного обмена водорода и дейтерия:

$$H_2 + D_2 = 2HD, \quad (11)$$

что совершенно строго, если обе реакции — пара-ортопревращения водо рода и изотопного обмена — изучаются одновременно, в одних и тех ж условиях, на одном образце катализатора. Реакцию (11) рассматривае идущей через те же стадии, что и реакция (1), и высоту энергетическог барьера находим из уравнений:

$$-Q_{H-H} - Q_{D-D} + 2Q_{H-K} + 2Q_{D-K} = E_3, \quad (12)$$

$$-2Q_{H-K} - 2Q_{D-K} + 2Q_{H-D} = E_3'. \quad (13)$$

При помощи приведенных здесь уравнений (4)—(7), (9), (10), (12) (13) можно рассчитать величины энергий связи катализаторов с водородо и дейтерием, используя имеющиеся опытные данные.

Величины энергий связи

Для вычисления энергии связи водорода с поверхностью никелевог катализатора Q_{H-Ni} воспользуемся данными Фаянса [18], изучавшег реакцию пара-ортопревращения водорода при 36—100° С, на никелево жести, активированной попеременным окислением и восстановлением Энергия активации, найденная Фаянсом, оказалась равной $\varepsilon_1 =$ $= 5910$ *кал/моль*; активность катализатора колебалась и после ее умень шения $\varepsilon'_1 = 7600$ *кал/моль*. Одновременно в той же работе изучалась кине тика изотопного обмена водорода и дейтерия, для которой была найден энергия активации $\varepsilon_3 = 7290$ *кал/моль*, а после уменьшения активност $\varepsilon'_3 = 9500$ *кал/моль*. Из уравнений (4), (6) и (12) имеем

$$Q_{H-K} = \frac{1}{2} Q_{H-H}^{пара} - \frac{1}{3}\varepsilon_1, \quad (14)$$

$$Q_{D-K} = \frac{1}{2}(Q_{D-D} + Q_{H-H} - Q_{H-H}^{пара}) - \frac{1}{3}(2\varepsilon_3 - \varepsilon_1). \quad (15)$$

Подставляя $Q_{H-H} = 104{,}18$ *ккал* [19], $Q_{D-D} = 105{,}96$ *ккал* [20] и ε_1 и ε_3 приведенные выше, получаем $Q_{H-Ni} = 50{,}1$ *ккал*; $Q_{D-Ni} = 50{,}1$ *ккал*

одставляя значения ε'_1 и ε'_3, после снижения активности катализатора, олучаем $Q_{H-Ni} = 49{,}6$ *ккал*, $Q_{D-Ni} = 49{,}5$ *ккал*. Если реакции лимити-уются стадией десорбции, то из уравнений (5), (6) и (13) получаем $_{H-Ni} = 54{,}1$ *ккал*; $Q_{D-Ni} = 55{,}9$ *ккал*, соответственно, из уравнения (7) $_{H-Ni} = 58{,}0$ *ккал* и $Q_{D-Ni} = 61{,}7$ *ккал*.

Фаркас [21], изучая реакции пара-ортопревращения водорода при 85—30° С и орто-парапревращения дейтерия при 20—40° С на железном ката-изаторе (в виде пленки), получил значения $\varepsilon_1 = 8100$ *кал/моль* и $= 8400$ *кал/моль*. Отсюда путем, описанным выше, получаем $Q_{H-Fe} = 49{,}4$ *ккал*, $Q_{D-Fe} = 50{,}2$ *ккал*. Предполагая, что реакции лимитируются адией десорбции, приходим к величинам $Q_{H-Fe} = 54{,}8$ *ккал* и $Q_{D-Fe} = 55{,}8$ *ккал*, а из уравнения (7) $Q_{H-Fe} = 60{,}2$ *ккал* и $Q_{D-Fe} = 61{,}4$ *ккал*.

Энергия связи водорода с платиной и палладием также может быть олучена при помощи реакций пара-ортопревращения водорода.

Фаркас [22] изучал пара-ортопревращение водорода при 20—143° С на латиновой нити и получил значение энергии активации $\varepsilon_1 = 6400$ *кал/моль*. етодом, описанным выше, находим $Q_{H-Pt} = 50{,}0$ *ккал*. Для механизма есорбции получаем $Q_{H-Pt} = 54{,}2$ *ккал*. Как указывает Фаркас, для рто-параконверсии дейтерия энергия активации ε_2 отличается от ε_1 не олее чем на 300 *кал/моль*; это приводит к величине $Q_{D-Pt} = 50{,}8$ *ккал*, для десорбции — $Q_{D-Pt} = 55{,}2$ *ккал*. Энергия активации ε_1 на том е катализаторе после его отравления водяным паром и активации водо-одом была равна 5600 *кал/моль*, что дает величины $Q_{H-Pt} = 50{,}2$ *ккал* для адсорбции) и $Q_{H-Pt} = 54{,}0$ *ккал* (для десорбции).

В случае платиновых катализаторов, особенно палладия, более вероят-о, что лимитирующей является стадия десорбции, благодаря значитель-ой растворимости водорода в металле. Каупер и Эли [23], изучавшие ара-ортопревращение водорода на сплавах палладий — золото при —97—57° С, указывают, что в данном случае при высоких температурах олее вероятен механизм Бонхеффера и Фаркаса, причем лимитирует стадия есорбции. Для разных образцов чистого палладия они получили значе-ия энергии активации $\varepsilon_1 = 3140$—3980 *кал/моль*. Используя среднее ачение $\varepsilon_1 = 3500$ *кал/моль*, из уравнений (5) и (6) получаем для более роятного механизма десорбции $Q_{H-Pd} = 53{,}3$ *ккал*, а для адсорбции $_{H-Pd} = 50{,}9$ *ккал*. Приняв, по аналогии с платиновым катализатором, о ε_2 отличается от ε_1 не более чем на 300 *кал/моль*, имеем $Q_{D-Pd} =$,3 и 51,7 *ккал*.

Из соотношения (7) получается при $\gamma = {}^3/_4$: $Q_{H-Pt} = 58{,}5$; $Q_{D-Pt} = 59{,}7$; $_{H-Pd} = 55{,}6$; $Q_{D-Pd} = 56{,}8$ *ккал*; при $\gamma = {}^1/_2$, соответственно: 55,3; 56,4; ,9 и 54,9 *ккал*.

Обсуждение результатов

Из изложенного выше видно, что применение варианта кинетического ме-да для расчетов энергий связи поверхности металлических катализаторов водородом и дейтерием, при помощи таких простых реакций, как пара-токонверсия и изотопный обмен, приводит к разумным значениям энер-й связи. Эти величины, как было нами показано [8], могут, в свою оче-дь, служить для расчетов других энергий связи.

Полученные выше значения энергий связи с водородом и дейтерием оставлены в таблице.

Таблица показывает, что величины энергий связи для различных метал-в близки друг к другу. При этом следует учитывать, что механизм реак-й, использованных для расчетов, на разных катализаторах может быть личным — на одних катализаторах, например, лимитирует адсорбция, других — десорбция. В силу этого, величины энергий связи на разных аллах, хотя и не очень сильно, могут различаться (ср. столбцы 2 и 3, также 4 и 5 таблицы).

Энергия связи металлических катализаторов с водородом и дейтерием

	Q_{H-K}, *ккал*			Q_{D-K}, *ккал*		
	Лимитирует			Лимитирует		
	адсорбц.	десорбция		адсорбц.	десорбция	
		поур. (6)	по ур. (7)		по ур. (6)	по ур. (7)
Ni	50,1	54,1	58,0	50,1	55,9	61,7
Fe	49,4	54,8	60,2	50,2	55,8	61,4
Pt	50,0	54,2	58,5	50,8	55,8	59,7
Pd	50,9	53,3	56,6	51,7	54,3	56,8

Теория [3] указывает, что оптимальный для данной реакции кат лизатор должен отвечать условию, согласно которому сумма энергии связ реагирующих атомов с катализатором («адсорбционный потенциал») равн полусумме разрывающихся и образующихся связей. К аналогичному у ловию из других соображений пришел недавно М. И. Темкин [24] дл «симметричных» реакций, примером которых как раз являются реакци пара-ортоконверсии и изотопного обмена. Для реакции пара-орто превращения водорода полусумма энергий разрывающихся и обра зующихся связей равна 208,4 *ккал*, и, вычисляя из данных таблицы вел чины q, мы видим, что они близки к оптимальным: для палладия q отличае ся от оптимального лишь на 4,8 *ккал*; наибольшая разница для железа- 10,8 *ккал*. Если же применить данный метод для расчета энергии связи во дорода с поверхностью окиси цинка, для которой энергия активации пара ортопревращения водорода в интервале 0—88°С равна 13 100 *кал/мол* [25], то мы имеем для механизма адсорбции $Q_{H-ZnO} = 47,7$ *ккал* - несколько меньшую, чем у металлов, и, соответственно, отличие адсорб ционного потенциала от оптимального уже на 17,6 *ккал*.

Значение Q_{H-Ni} было ранее оценено одним из авторов [26] из термохими ческих данных, равным 55 *ккал*. С этой оценкой согласуются полученны здесь величины Q_{H-Ni}.

Величины энергий связи металлов с дейтерием, как видно из таблиц мало отличаются от энергий связи с водородом. Этого следовало ожидат поскольку нулевые энергии соединений металлов с легким или тяжелы водородом различаются не более чем на 1 *ккал* [27].

Величины энергии связи Q_{H-K}, вообще говоря, можно получить и данных по адсорбционному равновесию водорода на металлах при помощ соотношения

$$Q_{H-K} = \frac{1}{2}(Q_{H-H} + U), \quad (16$$

где U — теплота адсорбции. Однако величины, получаемые кинетически методом, характеризуют средние значения энергии связи реакционноспо собных мест поверхности, т. е. активных участков, на которых происходи не только адсорбция, но и реакция. Поэтому получаемые таким путе значения энергии связи могут, в принципе, отличаться от величин, вычис ляемых из адсорбционных данных, характеризующих места поверхности доступные не для реакции, а для адсорбции. Такое различие мы как раз наблюдаем в нашем случае. Так, например, теплота адсорбции водород на наиболее активных участках Ni, Pd, Pt и Fe равна ~30 *ккал* [28] откуда $Q_{H-K} \approx 67$ *ккал*. Средняя теплота адсорбции H_2 на никеле. по дан ным Дью и Тейлора [28], равна 15 *ккал*, при помощи которой вычисляет $Q_{H-Ni} = 59,6$ *ккал*. Для меди теплота адсорбции H_2 и D_2 равна 11 *ккал*

о приводит к величинам $Q_{H-Cu} = 57{,}6$ *ккал* и $Q_{D-Cu} = 58{,}5$ *ккал*. Как дно из такого сопоставления, действительно, энергии связи, полученные инетическим методом и из значений теплот адсорбции, различаются. Разчие обусловлено, кроме того, и тем, что уравнение (16) предполагает олный разрыв связей, а кинетический метод, развитый на основе мульплетной теории катализа, предполагает не полный разрыв, а деформацию язей. Поэтому значения Q_{H-K} и Q_{D-K} могут быть меньше $\frac{1}{2}Q_{H-H}$ $\frac{1}{2}Q_{D-D}$.

Эли [30] рассчитывал теплоты химической адсорбции газов на наолее активных участках поверхности металлов, исходя из предположения полном разрыве связей, при помощи эмпирического правила Паулинга 31], использовав для вычисления «электроотрицательности» адсорбироанных атомов значения контактных потенциалов, измеряемых при адрбции монослоя газа [32]. При этом Эли предполагает, что энергия азрыва связи атомов металла равна $^1/_6$ энергии сублимации. В качестве ромежуточного этапа расчета Эли вычислил значение $Q_{H-Ni} = 60{,}2$ *ккал*, также $Q_{H-Cu} = 58{,}4$ *ккал*. Как видно, эта величина Q_{H-Ni} превышает ольшинство полученных нами, по-видимому, по указанным выше причам. Отметим также, что применимость правила Паулинга для расчетов нергии связи поверхности катализаторов с адсорбированными веществами а не для энергии связи в обычных молекулах, как его использует сам Паулинг) требует специального рассмотрения. Полученные Эли, в результате окончательного расчета, значения теплот адсорбции водорода и этиена на никеле и железе, как указывает автор, расходятся с опытными для адсорбции на вольфраме, родии и тантале получено удовлетворительное согласие с величинами, наблюдаемыми на опыте). Расчеты Эли ыли продолжены Стевенсоном [33], который для вычисления «электроотрицательности» использовал данные о работе выхода электрона, полуив лучшее согласие значений теплот адсорбции водорода на металлах опытами.

Существенно также, что изменение активности катализатора незначительно влияет на величины энергии связи с водородом и дейтерием. Это идно на примере никеля и платины. Различные образцы металлических атализаторов, рассмотренных выше, можно, таким образом, характеризовать примерно одной и той же величиной энергии связи с водородом.

Полученные выше величины являются средними, характеризующими асть поверхности, на которой имеет место данная реакция. Близость начений энергии связи различных металлов, рассмотренных выше, с водородом, а также незначительное влияние изменения активности катализатора на величину энергии связи, позволяет высказать предположение, то на разных катализаторах реакция (в данном случае пара-ортоконверсия) осуществляется преимущественно на участках поверхности, характеризуемых оптимальными интервалами значений энергии связи, которые являются наиболее подходящими для протекания реакции.

Выводы

При помощи варианта кинетического метода рассчитаны величины нергий связи поверхности никеля, железа, платины и палладия с водородом и дейтерием. Для расчетов использованы реакции пара-ортопревращения водорода, орто-парапревращения дейтерия и изотопного обмена одорода с дейтерием. Изменение активности катализаторов мало влияет а величины энергии связи. Полученные для разных катализаторов величины близки друг к другу, на основе чего высказано предположение, что а различных поверхностях реакция преимущественно осуществляется

на активных участках, характеризуемых оптимальными значениями эн гии связи. Обсуждены причины возможного различия величин энерг связи, получаемых из кинетических данных и из значений теплот адсорбц

Академия наук СССР
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского

Поступила
18.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Романушкина, С. Л. Киперман, М. И. Темкин, физ. химии, 27, 1181, 1953.
2. С. Л. Киперман, А. А. Баландин, И. Р. Давыдова, Из АН СССР, Отд. хим. н., 1129, 1957.
3. А. А. Баландин, Ж. общ. химии, 16, 793, 1946.
4. А. А. Баландин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 4, 624, 1955.
5. А. А. Баландин, А. А. Толстопятова, Ж. физ. химии, 30, 136 1636, 1956.
6. А. А. Баландин, А. А. Толстопятова, В. А. Ферапонто Докл. АН СССР, 103, 611, 1955; А. А. Толстопятова, К. А. Дули кая, А. А. Баландин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1256, 1956.
7. А. А. Баландин, Сб. «Поверхностные хим. соединения и их роль в явления адсорбции», Изд-во МГУ, 1957, стр. 277.
8. С. Л. Киперман, А. А. Баландин, Докл. АН СССР, 113, 335, 195
9. E. K. Rideal, B. M. Trapnell, Disc. Far. Soc., 8, 114, 1950.
10. B. M. W. Trapnell, Сб. «Catalysis», Ed. P. H. Emmett, N. Y. 1955, т. III, стр.
11. K. F. Bonhoeffer, A. Farkas, Z. phys. Chem., B12, 231, 1933.
12. E. K. Rideal, Proc. Cambr. Philos. Soc. 35, 130, 1939.
13. А. А. Баландин, ЖРХО, 61, 909, 1929; Уч. зап. МГУ, 175, 97, 1956.
14. А. Фаркас, Ортоводород, параводород и тяжелый водород, М., ОНТИ, 1936
15. М. И. Темкин, Ж. физ. химии, 15, 296, 1941.
16. Н. Н. Семенов, О некоторых вопросах хим. кинетики, катализа и реакцио ной способности, Изд-во АН СССР, М., 1954.
17. R. Wortman, R. Gomer, R. Lundy J. Chem. Phys., 26, 1334, 1957
18. E. Fajans, Z. phys. Chem., B 28, 239, 1935.
19. П. Котрелл, Прочность химических связей, ИИЛ, М., 1956.
20. Nat. Bur. Standards Circ. 500, Wash. 1952.
21. A. Farkas, Trans. Faraday Soc., 32, 416, 1936.
22. A. Farkas, Trans. Faraday Soc., 32, 922, 1936.
23. A. Couper, D. D. Eley, Disc. Faraday Soc., 8, 172, 1950.
24. М. И. Темкин, Ж. физ. химии, 31, 1, 1957
25. L. C. Harrison, C. A. McDowell, Proc. Roy. Soc., A228, 66, 1955.
26. А. А. Баландин, Докл. АН СССР, 107, 85, 1956.
27. H. Eyring, A. Sherman, J. Chem. Phys., 1, 345, 1933.
28. O. Beeck. Disc. Faraday Soc., 8, 127 1950.
29. R. Dew, H. S. Taylor, J. Phys. Chem., 31, 277, 1927.
30. D. D. Eley, Disc. Faraday Soc., 8, 34, 1950; Сб. «Catalysis» Ed. P. H. Emmett N.—Y. 1955, т. III, стр. 49.
31. Л. Паулинг, Природа химической связи, ГХТИ, М.— Л., 1947.
32. C. P. Mignolet, Disc. Faraday Soc., 8, 105, 326, 1950.
33. D. P. Stevenson, J. Chem. Phys., 23, 203, 1955.

THE BOND ENERGY OF THE SURFACE OF THE METALLIC CATALYSTS WITH HYDROGEN AND DEUTERIUM

S. L. Kiperman and *A. A. Balandin (Moscow)*

Summary

The bond energies of nickel, iron, platinum and palladium surfaces with hydrogen and deuterium have been calculated by a version of the kinetic method. The calculations were based on the reactions of the para-ortho conversion of hydrogen, the ortho-para conversion of deuterium and the isotopic exchange between hydrogen and deuterium. Differences in catalytic activity have little effect on the bond energy values. The values obtained for the different catalysts are close to each other, which led to the conclusion that the reaction on the different surfaces occurs predominately on the active sites, characterized by optimal bond energies.

A discussion is presented of the causes for the possible difference in bond energy values obtained by the kinetic method and from the heats of adsorption.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 4

ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ПОЛИ-*n-трет*-БУТИЛФЕНИЛМЕТАКРИЛАТА И ИХ СОПОЛИМЕРОВ

С. Я. Магарик и В. Н. Цветков

Динамическое двойное лучепреломление в потоке растворов полимеров позволяет изучить оптическую анизотропию макромолекул. В настоящей работе динамооптический метод применен для сравнительного изучения оптических свойств полиметилметакрилата и поли-*n-трет*-бутилфенилметакрилата, имеющих вполне сходную структуру основной молекулярной цепи, но отличающихся размерами и анизотропией боковых эфирных групп.

Теоретические и экспериментальные исследования динамического двойного лучепреломления показали [1—5], что отношение характеристического двойного лучепреломления $[n]_f$, вызванного собственной анизотропией макромолекул, к характеристической вязкости $[\eta]$, в отличие от эффекта формы $[n]_f$, не зависит от молекулярного веса полимера M. Поэтому для определения собственной анизотропии макромолекул следует изучать полимеры в растворителях, показатели преломления которых близки к показателю преломления полимера.

В настоящей работе при исследовании полиметилметакрилата в качестве растворителя использовался бензол. Согласно измерениям, проведенным С. И. Клениным при помощи поляризационного интерферометра, разность показателей преломления раствора и растворителя $n_1 - n_2$ на единицу концентрации $(n_1 - n_2)/c = 6 \cdot 10^{-5}$. Поли-*n-трет*-бутилфенилметакрилат, а также сополимеры его с полиметилметакрилатом изучались в хлорбензоле. При этом мог иметь место небольшой эффект формы, не превышающий, однако, нескольких процентов от эффекта собственной анизотропии.

Экспериментальная часть

Двойное лучепреломление изучалось в универсальном динамооптиметре [3], в зазоре шириной 0,84 *мм* с внешним ротором длиной 9,6 *см*. Для измерений двойного лучепреломления применялась высокочувствительная оптическая схема с полутеневым компенсатором [3]. Разность хода эллиптического компенсатора составляла 0,027 λ, где $\lambda = 546$ $m\mu$. По всех измерениях зависимость возникающего двойного лучепреломления Δn от градиента скорости g имела вид прямой линии, проходящей через начало координат, что позволило надежно определить величины $\Delta n/g$ при $g \to 0$.

В качестве типичного примера на рис. 1 приведен график функции $\Delta n = f(g)$ для сополимера, содержащего 50% полиметилметакрилата и 50% поли-*n-трет*-бутилфенилметакрилата. Во всех расчетах мы учитывали двойное лучепреломление чистого растворителя, которое по нашим измерениям оказалось равным $\Delta n/g = 0{,}4 \cdot 10^{-12}$ для бензола и $\Delta n/g = 1 \cdot 10^{-12}$ для хлорбензола.

На рис. 2 приведена зависимость величины $\Delta n/gc\eta_0[\eta]$ от концентрации c (η_0 — вязкость растворителя, $[\eta]$ — характеристическая вязкость полимера). Экстраполяция кривых до $c = 0$ дает отношения характеристи-

ческого двойного лучепреломления к характеристической вязко [n]/[η], приведенные в таблице; там же приведены знечения характерис ческих вязкостей с учетом зависимости последней от градиента скорос в соответствии с измерениями О. В. Каллистова [6], и значения (α_1 — вычисленные по формуле [2]:

$$\alpha_1 - \alpha_2 = \frac{[n]}{[\eta]} \frac{n_s kT}{(n_s^2 + 2)^2 \cdot 0{,}279}.$$

Как видно из таблицы, анизотропия полиметилметакрилата для пр различных фракций со стократным изменением молекулярного веса зависит от последнего и может быть принята равной $(\alpha_1 - \alpha_2) = +3$ $\cdot 10^{-25}$ *см*³. Эта величина очень ма по сравнению с анизотропией друг хорошо изученных полимеров (напр мер, у полистирола ($\alpha_1 - \alpha_2$) в 40 р больше).

Мол. доля поли-*n*-*трет*-бутилфенилметакрилата	$[\eta] \cdot \frac{100\ мл}{г}$	$\frac{[n]}{[\eta]} \cdot 10^{10}$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25}\ см^3$
0,00	0,17	+0,34	+ 4,1
0,00	0,89	+0,34	+ 4,1
0,00	1,6	+0,32	+ 3,9
0,00	3,1	+0,30	+ 3,9
0,00	8,0	+0,26	+ 3,2
0,09	3,9	<+0,10	<+ 1,5
0,20	3,5	—0,62	— 7,4
0,50	4,3	—2,55	—30,4
0,75	4,2	—3,70	—44,0
1,00	0,85	—5,30	—63,2

Интересно сравнить результат параллельного изучения динамоопт ческих и фотоэластических свойс полимера. Теория фотоэластическо эффекта полимера в массе, так же ка и теория двойного лучепреломлен в растворе, дает возможность вы числить разность поляризуемост ($\alpha_1 - \alpha_2$) статистического сегмен макромолекулы. Сравнение величи ($\alpha_1 - \alpha_2$) показало [4] для линейны полимеров соответствие оптическо анизотропии, полученной при изуч нии обоими методами. Поэтому ос бенно полезно сравнить результаты параллельного изучения полимети метакрилата, для которого исследования по растяжению пленок показал сложную зависимость фотоэластического коэффициента от температуры [7—10].

В отличие от многих других полимеров, в полиметилметакрилате при переходе его из стеклообразного состояния в высокоэластическое изменение фотоэластических свойств происходит не резко, а растянуто на значительный интервал температур. При этом с увеличением температуры фотоэластический коэффициент меняет отрицательный знак на положительный, а постоянство фотоэластического коэффициента с изменением температуры наступает или при различных температурах, или совсем не достигается, что приводит к неоднозначному значению величины оптической анизотропии в высокоэластическом состоянии. Изучение полимера в разбавленном растворе можно рассматривать как изучение предельного высокоэластического состояния полимера в масс

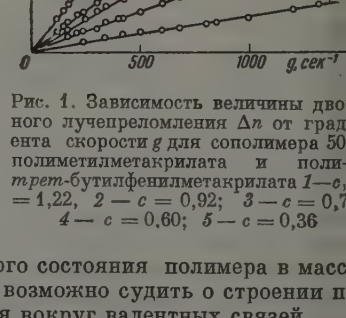


Рис. 1. Зависимость величины дво ного лучепреломления Δn от град ента скорости g для сополимера 50 полиметилметакрилата и поли-*трет*-бутилфенилметакрилата *1*—*c* = 1,22, *2* — *c* = 0,92; *3* — *c* = 0,7 *4* — *c* = 0,60; *5* — *c* = 0,36

По величине оптической анизотропии возможно судить о строении п лимеров, в частности о свободе вращения вокруг валентных связей.

Если известны составляющие тензора поляризуемости мономерно звена и углы внутреннего вращения вокруг валентных связей, то, в при

ше, можно вычислить разность поляризуемостей статистического сегмен- полимерной цепи [11]. Так как в данном случае мы не располагаем необ- ходимыми данными для применения теории, то при интерпретации экспе- риментальных результатов мы воспользуемся качественным сравнением величины и знака экспериментальных значений $(\alpha_1 - \alpha_2)$ с разностью поляризуемостей мономерного звена $a_{\parallel} - a_{\perp}$ молекулы, где $a_{\parallel} - a_{\perp} = a_1 - (a_2 + a_3)/2$, a_1 a_2, и a_3 — поляризуемости мономерного звена

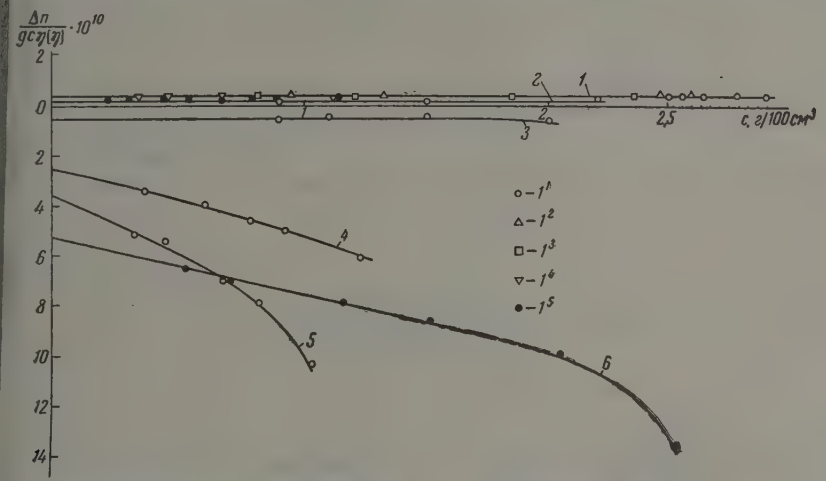


Рис. 2. Зависимость величины $\Delta n / gc\eta_0 [\eta]$ от концентрации: *1* — полиметилметакрилата: *1'*—фракция $[\eta]=0{,}17$, 1^2—фракция $[\eta]=0{,}89$, 1^3—фракция $[\eta] = 1{,}6$, 1^4— фракция $[\eta] = 3{,}1$, 1^5—фракция $[\eta] = 8{,}0$; *2* — сополимер 9% поли-*n-трет*-бутилфенилметакрилата; *3* — сополимер 20% поли-*n-трет*-бутилфенилметакрилата; *4*—сополимер 50% — поли-*n-трет*-бутилфенилметакрилата; *5*— сополимер 75% поли-*n-трет*-бутилфенилметакрилата; *6* — поли-*n-трет*-бутилфенилметакрилата

вдоль по осям системы координат, связанной с мономером (рис. 3). Под- чет величины $a_{\parallel} - a_{\perp}$ показал [10], что оптическая анизотропия поли- метилметакрилата может быть положительной только при наличии свобод- ного вращения одновременно вокруг С — С и С — О связей. Отсюда мы

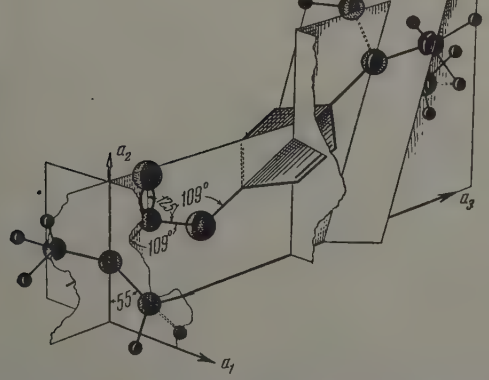


Рис. 3. Строение мономерного звена поли-*n-трет*-бутилфенилметакрилата. Большими шарами изображены атомы кислорода, средними — углерода, малыми —водорода. Ось a_1— в направлении цепи главных валентностей молекулы, a_2 — в плоскости зигзагообразной *транс*-цепочки молекулы, a_2, a_3 — плоскость, в которой расположена боковая эфирная группа (привеска жесткой конфигурации)

делаем вывод, что для полиметилметакрилата следует принять наличие практически полной свободы вращения вокруг связей С — С и С — О в боковой эфирной группе макромолекулы. Это совпадает с выводом, сде- ланным ранее при изучении фотоэластического эффекта при наивысших

достигнутых температурах, т. е. в условиях, сходных с условиями, имеющими место в растворе.

Ввиду малости анизотропии полиметилметакрилата, для изучения вопроса о свободе вращения боковых групп была исследована анизотропия поли-*n-трет*-бутилфенилметакрилата, имеющего сходное строение и сильно анизотропную тяжелую боковую группу (рис. 3).

На рис. 4 представлены значения $(\alpha_1 - \alpha_2)$ в зависимости от молярной доли поли-*n-трет*-бутилфенилметакрилата. Как видно из рисунка, в пределах ошибок опыта можно считать, что анизотропия двух полимеров аддитивно складывается.

Так как строение молекул полиметилметакрилата и поли-*n-трет*-бутилфенилметакрилата является сходным не только в основной цепи, но и в структуре ближайших к ней боковых заместителей, то априори можно ожидать примерно одинаковой гибкости молекулярных цепей для обоих полимеров. Качественной мерой оценки гибкости цепи можно считать отношение $(\alpha_1 - \alpha_2)/(a_\parallel - a_\perp)$. Для полиметилметакрилата это отношение равно $3{,}9/0{,}44 = 9$. Для поли-*n-трет*-бутилфенилметакрилата $\alpha_1 - \alpha_2 = -63{,}2 \cdot 10^{-25}$ *см*³. Если считать, что $(\alpha_1 - \alpha_2)/a_\parallel - a_\perp$ — также порядка 9, то $a_\parallel - a_\perp$ следует принять около $-7 \cdot 10^{-25}$ *см*³. Такому значению соответствует свободное вращение бензольного кольца одновременно со свободным вращением вокруг С — С связи, при значительном затруднении вращательного движения вокруг связи С — О [10]. По-видимому, такое торможение вращения вокруг связи С — О по сравнению с полиметилметакрилатом следует отнести за счет взаимодействия тяжелых заместителей, расположенных на концах боковых групп (содержащих ароматический цикл и бутильную группу). Это взаимодействие может привести также и к уменьшению гибкости основной цепи, что проявляется при сравнении гидродинамических свойств растворов обоих полимеров [12, 13]. Однако аддитивность оптической анизотропии в сополимерах показывает, что такое уменьшение гибкости основной цепи не играет решающей роли в различии динамооптических свойств полиметилметакрилата и поли-*n-трет*-бутилфенилметакрилата.

Рис. 4. Зависимость величины оптической анизотропии статистического сегмента $(\alpha_1 - \alpha_2)$ от молярной доли поли-*n-трет*-бутилфенилметакрилата в сополимере x

В заключение авторы выражают искреннюю признательность М. Г. Женевской за изготовление необходимых образцов.

Выводы

1. Определена оптическая анизотропия полиметилметакрилата и поли-*n-трет*-бутилфенилметакрилата и их сополимеров.

2. Для пяти различных фракций полиметилметакрилата со стократным интервалом молекулярных весов оптическая анизотропия статистического сегмента макромолекулы оказалась неизменной, в соответствии с теоретическими представлениями.

3. Показано, что в полиметилметакрилате имеет место наличие практически полной свободы вращения вокруг связей С — С и С — О в боковой эфирной группе макромолекулы.

4. Для поли-*n-трет*-бутилфенилметакрилата имеет место значительное торможение вращательного движения вокруг связи С — О, что можно отнести за счет взаимодействия тяжелых заместителей, расположенных на концах боковых групп.

Институт высокомолекулярных соединений
Ленинград

Поступила
18.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

В. Н. Цветков и Э. В. Фрисман, Докл. АН СССР, 97, 647, 1954.
W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, 26, 1395, 1943; 28, 1533, 1945; 29, 71, 1946.
Э. В. Фрисман и В. Н. Цветков, Ж. экспер. и теор. физики, 23, 690, 1952; Ж. техн. физики, 25, 447, 1955.
V. N. Tsvetkov, J. Polymer Sci., 23, 151, 1957.
В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, О. Б. Птицын и С. Я. Котляр, Ж. техн. физики, 28, 1428 ,1958.
О. В. Каллистов, Ж. техн. физики, 29, 70, 1959.
A. Robinson, Ruggy, Slantz, J. Appl. Phys. 15, 343, 1944
М. Н. Журина и О. Н. Трапезникова, Ж. физ. химии, 24, 1471, 1950; 30, 2190, 1956.
В. Н. Цветков и И. А. Крым, Вестн. ЛГУ, № 16 (3), 5, 1956.
В. Н. Цветков и Л. Н. Верхотина, Ж. техн. физики, 28, 97, 1958.
Ю. Я. Готлиб, М. В. Волькенштейн, Э. К. Бютнер, Докл. АН СССР, 99, 935, 1954.
В. Н. Цветков и С. И. Кленин, Ж. техн. физики, 28, 1019, 1958.
В. Н. Цветков и О. В. Каллистов, Ж. физ. химии, 33, 710, 1959.

THE OPTICAL ANISOTROPY OF POLYMETHYLMETHACRYLATE, POLY-*PARA-TERTIARY*-BUTYLPHENYLMETHACRYLATE AND THEIR COPOLYMERS

S. Ya. Magarik **and** ***V. N. Tsvetkov*** *(Leningrad)*

Summary

The dynamic and viscometric properties have been studied of polymethylmethacrylate (PMMA) and poly-*para-tertiary*-butylphenylmethacrylate (PBPMA) differing from PMMA only in the size and anisotropy of the side chains. Analogous studies were also made of the copolymers of these two substances.

For five PMMA fractions with a hundredfold difference in molecular weights M, the optical anisotropy of the statistical segment of the macromolecule ($\alpha_1 - \alpha_2$) was found to remain unchanged, in line with theoretical conceptions.

It has been shown that in PMMA there is practically complete freedom of rotation around the C — O and C — C bonds in the side group of the macromolecule, whereas in the case of PBPMA rotation around the C — O bond is considerably hindered.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНСТАНТЫ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ РОДАНИСТОВОДОРОДНОГО АЛЛИЛОРТОТОЛУИДИНА В ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

А. Н. Борисевич и С. П. Мискиджьян

Одним из нас синтезирован ряд роданистоводородных аллиламин [1, 2], которые, как показали предварительные испытания, обладал бактерицидным и гипотензивным действием.

Указанные вещества являются электролитами. В водной и спирт водной среде они диссоциируют на родан-ион и соответствующий орг нический сложный катион. В связи с этим представляет интерес измер ние константы электролитической диссоциации этих веществ в воде, та как испытания их на биологическую активность проводятся в виде водны растворов, и есть основание полагать, что их бактерицидное и гипоте зивное действие в значительной мере обусловлено ионами, на которы распадаются эти вещества. В одной из наших работ опубликованы резул таты измерения константы диссоциации роданистоводородного алли анилина в различных неводных растворителях [3]. В настоящей работе м поставили себе задачу измерить константы электролитической диссоциаци роданистоводородного аллил-*о*-толуидина в воде, в водно-спиртовом ра творителе и в абсолютном этиловом спирте.

Измерение константы электролитической диссоциации в водно-спирто вом растворителе представляет еще и тот интерес, что количественно определение роданистоводородных аллиламинов нами проводится коло риметрическим методом в спирто-водном растворителе.

Экспериментальная часть

Роданистоводородный аллил-*о*-толуидин был синтезирован одним из нас [4 Н. Н. Зинин еще в 1852 г. показал, что при взаимодействии аллилгорчичного масл с амином образуется замещенная тиомочевины [5]. Однако исследования С. П. Мс скиджьяна показали, что при этом, наряду с указанной основной реакцией, протека и побочная реакция, в результате чего образуется роданистоводородный аллиламин Последний представляет собою электролит и обуславливает значительную электр проводность растворов [1, 2, 4].

Методом, описанным в одной из наших работ [1], была определена точная кон центрация роданистоводородного аллил-*о*-толуидина.

Оказалось, что продукт реакции содержит 70% роданистоводородного аллил-о толуидина. Остальная часть состоит из аллил-*о*-толилтиомочевины, которая, как из вестно, не является электролитом и, следовательно, не мешает измерениям кон станты электролитической диссоциации. Растворителем во всех случаях служи 90%-ный этиловый спирт. Такой растворитель взят из тех соображений, что, во-пер вых, изучаемое нами вещество хорошо растворяется в спирте и спирто-водном раство рителе и, кроме того, как указывают А. К. Бабко и П. Г. Пилипенко [6], роданисты комплекс железа, который обусловливает характерную красную окраску, более стое в 90%-ном растворе спирта, чем в воде.

Константа электролитической диссоциации определялась методом электропровод ности, которая измерялась обычным мостиком Кольрауша. Сосуд для измерени электропроводности был закрытого типа. Измерения проводились при 20°±0,1° С Навеску роданистоводородного аллил-*о*-толуидина мы разбавили до 100 *мл*, при вы чете балласта (аллил-*о*-толлилтиомочевина) получился 0,005 *М* раствор, из которог путем разбавления получали все последующие растворы.

В табл. 1 приведены результаты измерений удельной электропровод ности растворов роданистоводородного аллил-*о*-толуидина в воде.

Таблица 1

Зависимость удельной, эквивалентной электропроводности, степени и констант электролитической диссоциации роданистоводородного аллил *о*-толуидина от концентраций. Растворитель — вода. $\lambda_0=430°$

c, моль/л	$\sqrt{c}$	$\varkappa\cdot10^5$	λ_v	α	$K\cdot20^5$
0,005	0,07	32,5	65	0,15	13,4
0,0025	0,05	18,5	74	0,17	8,8
0,00125	0,033	10,5	82	0,19	5,57
0,000625	0,025	6,85	109	0,26	5,41
0,0003125	0,0177	4,27	137	0,32	4,62
0,00015625	0,0125	3,71	237	0,55	1,06
0,000078125	0,0088	2,15	275	0,64	0,88

Примечание. Эквивалентная электропроводность вычислена по формуле $\lambda_v=1000\ \varkappa v_1$

Эквивалентную электропроводность при бесконечном разведении мы ходили графически, методом экстраполяции кривой $\lambda_v - \sqrt{c}$ до пере-нения с осью ординат [7]. Имея эту величину, мы вычисляли степень константу электролитической диссоциации соответственно по обычным авнениям:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_0} \text{ и } K = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}.$$

В табл. 1 приведены все эти величины. Аналогичным способом были из-рены степень и константа электролитической диссоциации роданисто-дородного аллил-*о*-толуидина в 50%- и 90%-ном растворах этилового ирта и в абсолютном этиловом спирте, взятых в качестве растворителя. ответствующие данные приведены в табл. 2—4.

Таблица 2

Растворитель — 50%-ный этиловый спирт. $\lambda_0 = 220$

c, моль/л	$\sqrt{c}$	$\varkappa\cdot10^5$	λ_v	α	$K\cdot10^5$
0,02	0,141	42,2	21	0,10	20,4
0,01	0,1	25,0	25	0,11	11,5
0,005	0,07	13,9	27	0,12	9,83
0,0025	0,05	7,42	30	0,14	5,27
0,00125	0,033	4,79	38	0,17	4,47
0,000625	0,025	2,96	48	0,22	3,75
0,0003125	0,0177	2,27	70	0,32	4,70
0,00015625	0,0125	1,79	114	0,52	8,71

Таблица 3

Растворитель — 90%-ный этиловый спирт. $\lambda_0 = 110$

c, моль/л	$\sqrt{c}$	$\varkappa\cdot10^5$	λ_v	α	$K\cdot10^5$
0,01	0,1	23,3	22	0,20	5,14
0,005	0,07	12,9	24	0,23	3,28
0,0025	0,05	6,86	27	0,25	2,07
0,00125	0,0331	3,76	30	0,27	1,28
0,000625	0,025	2,07	33	0,30	0,81
0,0003125	0,0177	1,45	46	0,42	0,69
0,00015625	0,0125	0,97	62	0,56	1,11

Таблица 4

Растворитель—абсолютный этиловый спирт. $\lambda_0 = 34$

c, моль/л	$\sqrt{c}$	$\varkappa \cdot 10^4$	λ_v	α	$K \cdot 10^5$
0,03992	0,173	5,89	15	0,43	13,2
0,01996	0,141	3,40	17	0,50	9,92
0,00988	0,0999	1,85	19	0,55	6,72
0,00499	0,0761	1,18	23	0,68	7,72
0,002495	0,0499	0,63	25	0,75	5,52

Из данных таблиц видно, что константа диссоциации не остается вел чиной постоянной. По мере разбавления растворов она заметно умен шается.

В случаях разбавленных растворов, как известно, более постоянны значения константы можно получить методом экстраполяции криво зависимости $\lg K$ от $\sqrt{\alpha c}$ до пересечения с осью ординат [7].

В табл. 5 сведены значения этих констант электролитической дисс циации исследуемого электролита в растворителях от чистой воды до аб солютного спирта. В ней же приведены значения диэлектрической постоян ной для этих растворителей [8]. Как нетрудно заметить, констант диссоциации увеличивается от вод к абсолютному спирту, в то время ка диэлектрическая постоянная, наобо рот, уменьшается в том же напра лении. Это, как известно, не согла суется с правилом Нернста-Томсон [7], согласно которому константа степень диссоциации электролита те больше, чем выше значение диэле трической постоянной растворител Такое отклонение от указанного пра вила известно в литературе для неводных систем и объясняется обра зованием нового химического соединения за счет взаимодействия межд растворителем и растворенным веществом. В случае водных и водно-спи товых растворов подобное отклонение встречается редко; требуется е дальнейшее изучение.

Таблица 5

Растворитель	D	$K \cdot 10^5$
Вода	81	0,0568
50°-ный спирт	64	0,0858
90°-ный »	37,9	0,209
Абсолютный спирт	26,5	8,66

Выводы

1. Измерена константа электролитической диссоциации роданистов дородного аллило-*о*-толуидина в воде, водно-спиртовых растворителя и в абсолютном этиловом спирте.

2. Установлено, что константа электролитической диссоциации это электролита уменьшается от абсолютного спирта к воде, т. е. при увел чении диэлектрической постоянной среды.

Львовский медицинский институт

Поступила 20.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Мискиджьян, Ж. общ. химии, **26**, 1046, 1956.
2. С. П. Мискиджьян и Ф. Н. Козленко, Сообщ. Всес. хим. об-в **1**, 37, 1953.
3. С. С. Кирилюк и С. П. Мискиджьян, Ж. физ. химии, **31**, 164, 195
4. С. П. Мискиджьян, Ж. общ. химии, **27**, вып. 11, 1957.

N. Zinin, Bull. phys. mathem de l'Acad. St. Peterburg, 10, 346, 1852.
А. К. Бабко и А. Т. Пилипенко, Колориметрический анализ, Госхимиздат, 1951, стр. 163.
С. Глесстон, Введение в электрохимию, 1951, стр. 224.
Справочник физических, химических и технологических констант, т. IV, стр. 296.

INVESTIGATION OF THE CONSTANT OF ELECTROLYTIC DISSOCIATION OF ALLYL-*O*-TOLUIDINE THIOCYANATE IN WATER, WATER-ALCOHOL SOLVENTS AND IN ABSOLUTE ALCOHOL

A. N. Borisevich* and *S. P. Miskidzh'yan (Lvov)

Summary

The electrolytic dissociation constant of allyl-o-toluidine has been measured in water, ter-alcohol solvents and in absolute alcohol. The constant has been found to decrease passing from absolute alcohol to water, i. e. with increasing value of the dielectric stant of the medium.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ АНИОНОВ НА ПЛАТИНЕ МЕТОДОМ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

Т. П. Биринцева и Б. Н. Кабанов

В ряде работ указывается на различие в строении адсорбционн слоев анионов галоидов на ртути и твердых металлах. Это различие о бенно проявляется в различном действии адсорбционных слоев на скорос электродных процессов и на емкость двойного электрического сл Адсорбирующиеся на ртути анионы галоидов понижают перенапряжен выделения водорода за счет сдвига ψ_1-потенциала в отрицательную с рону [1] и повышают емкость в области минимума, где двойной сл в разбавленных растворах является диффузным [2]. На твердых мета лах, таких, как Pb [3] и Fe [4], проявляется наряду с ускоряющ и тормозящее действие анионов на реакцию выделения водорода; п этом наблюдается понижение емкости двойного слоя [5].

Адсорбции анионов на платине и ее влиянию на кинетику электрох мических процессов посвящен ряд работ. Однако строение адсорбционн слоев пока остается неясным, так как четких данных по влиянию адсор ции анионов на емкость двойного электрического слоя не имеется. Ио Cl^- и Br^- уменьшают энергию связи адсорбированного водорода с пове ностью платины [6] и уменьшают скорость суммарной реакции ионизац молекулярного водорода [7]:

$$^1/_2H_2 \rightleftarrows H^+ + e^-.$$

Ионы йода почти полностью вытесняют с поверхности платины адсор рованный водород [8]. С другой стороны [9], ионы Cl^- и Br^- ускоря процесс ионизации адсорбированного водорода (2), являющийся втор стадией процесса (1):

$$H_{адс} \rightleftarrows H^+ + e^-.$$

Недавно было показано, что анионы на платине способны адсорбироват весьма прочно [8, 10].

Для изучения природы адсорбции анионов на платине нами был п менен метод измерения импеданса. Этот метод обладает тем преимуще вом, что дает возможность одновременно изучать влияние адсорбции а онов на скорость реакции (2) и на емкость двойного слоя, что важно д выяснения природы адсорбции анионов на платине.

Экспериментальная часть

Методика измерения. На платине при потенциалах более положит ных, чем потенциал обратимого водородного электрода, практически не идет реак выделения молекулярного водорода, и возможна только реакция (2). В таких у виях импеданс платинового электрода можно представить схемой *а* (рис. 1), C_d — емкость двойного слоя, C_a — емкость водородной обкладки при равновесном ряжении электрода, R_0 — омическое сопротивление раствора, r — сопротивление реак [9]. Ток обмена электрохимической реакции i_0 вычисляется по формуле $i_0 = RT$ В данной работе импеданс платинового электрода измерялся по обычной компе ционной схеме в диапазоне частот от 500 *гц* до 50 *кгц*, причем импеданс электрода ура вешивался последовательно соединенными сопротивлением и емкостью—схема *в* (рис

ектрод представлял собой платиновую проволочку диаметром 0,1 *мм*, длиной 3 *мм*, которая располагалась по оси платинового цилиндра, являющегося вспо-ательным электродом для подвода переменного тока. При таком расположении ктродов омическое сопротивление ячейки определяется следующим выражением:

$$R_0 = \frac{1}{\varkappa} \frac{S}{2\pi l} 2.3 \lg \frac{r_2}{r_1},$$

$\varkappa$ — удельная электропроводность электролита, S — площадь поверхности испы-мого электрода, l — длина испытуемого электрода, r_1, r_2 — радиусы испытуемого спомогательного электродов. Для уменьшения ошибки при расчете R_0 величина $\frac{1}{l} 2{,}3 \lg \frac{r_2}{r_1}$ находилась из измерений в 0,001 N H_2SO_4. Найденное таким разом омическое сопротивление R_0 вычиталось из сопротивления R_1, затем резуль-ы, полученные по последовательной схеме, пересчитывались на схему, состоящую из раллельно соединенных емкости C_2 и сопротивления Величина $1/R_2$ при увеличении частоты возрастает гремится к постоянному значению $1/r$; следователь-, ток обмена электрохимической реакции (2) об-гно пропорционален предельному значению поля-зационного сопротивления R_2, которое мы находим измерений при высоких частотах. Емкость C_2 за-сит от частоты. При низких частотах C_2 практи-ски равняется адсорбционной емкости C_a, а при соких частотах — емкости двойного слоя C_d. По-нциал измерялся против водородного электрода том же растворе. Подготовка электрода произво-лась так же, как в работе А. Н. Фрумкина и А. Айказяна [7]. Такая подготовка обеспечивает инаковую поверхность электрода во всех исследуемых электролитах и позволяет авнивать наши результаты по влиянию анионов на скорость отдельной стадии акции с результатами [7] по влиянию анионов на скорость суммарной реакции низации водорода. Растворы готовились из дважды перегнанных кислот на дважды регнанной воде. KJ дважды перекристаллизовывался и прокаливался в атмосфере дорода. Перед началом измерений электролит очищался двое суток платиниро-нной платиновой сеткой в атмосфере водорода.

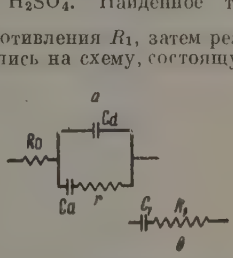


Рис. 1. Эквивалентная электрохимическая схема

Экспериментальные результаты. Емкость и прово-мость платинового электрода измерялись в 1 N H_2SO_4, 1 N HCl, 1 N HBr 1 N H_2SO_4 + 0,1 N KJ в зависимости от потенциала, частоты переменно-тока и времени. На рис. 2 представлены кривые емкости при $\nu = 500$ *гц* проводимости при $\nu = 50$ *кгц* в зависимости от потенциала. В согласии данными П. И. Долина и Б. В. Эршлера [9], но, в отличие от данных ида авторов [11, 12], кривые имеют один максимум, положение и высота торого зависят от состава электролита. Так же как в работе Вике и Веб-уса [11], в присутствии иона йода вообще не наблюдается максимума на ривых емкости и проводимости. Изменение емкости и проводимости с ча-отой в различных электролитах при потенциалах водородной области ется на рис. 3. С увеличением частоты емкость падает, а проводимость стет. При частоте 20 *кгц* проводимость практически достигает своего пре-льного значения, а емкость еще продолжает падать. Исключением являет-раствор с KJ, где изменение емкости невелико и при изменении часто-в 100 раз составляет лишь 10—15%. Плоские минимумы на кривых кости (рис. 4) соответствуют значениям емкости поверхности пла-ны, когда на ней нет адсорбированных газов, а весь ток идет на ряжение двойного слоя. При потенциале 0,7 V наблюдается наимень-ее расхождение результатов для одного и того же раствора, не превы-ающее 10—15% для различных опытов. Это расхождение можно объяс-ить невоспроизводимостью состояния поверхности. Однако при потен-иале 0,4 V в 1 N H_2SO_4 наблюдается более сильное расхождение ежду отдельными опытами, достигающее 50%. Оказалось, что при этом отенциале величина емкости в 1 N H_2SO_4 зависит от скорости снятия ривой емкости. Вся кривая *1* на рис. 4 получена за 20—30 мин., тогда

как кривая 2 за 5—6 час. На рис. 5 представлено изменение емко во времени при потечциале 0,4 V. Как можно видеть из этого рисунк. первые полчаса в 1 N H_2SO_4 емкость падает и затем уже остается посто ной в течение 20 час.; добавление к раствору KJ еще несколько сни ет емкость. Она падает при частоте 50 *кгц* от 20 до 16 μF на 1 *см*² ви мой поверхности. Зависимость емкости от частоты при этом потенци в 1 N H_2SO_4 и 1 N H_2SO_4+0,1 N KJ представлена на рис. 6.

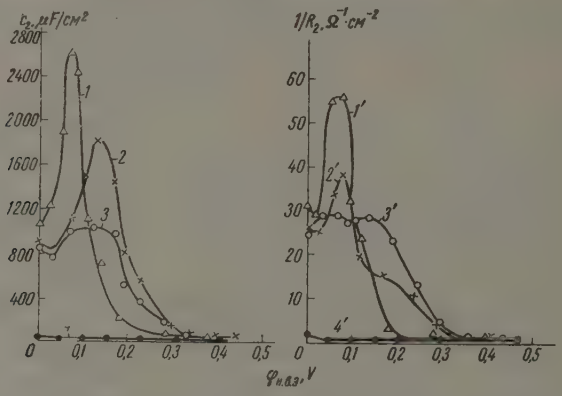


Рис. 2. Кривые зависимости емкости (ν = 500 *гц*) и проводимости (ν = 50 *кгц*) от потенциала в различных растворах: *1* и *1'* — 1 N HBr; *2* и *2'* — 1 N HCl; *3* и *3'* — 1 N H_2SO_4; *4* и *4'* — 1 N H_2SO_4 + 0,1 N KJ

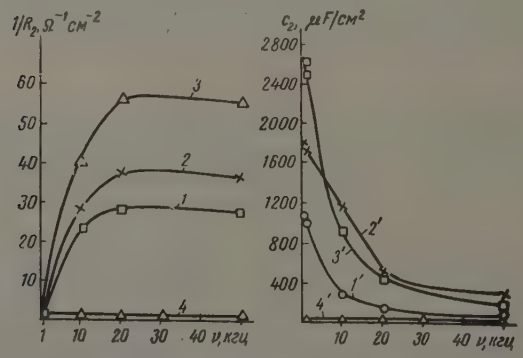


Рис. 3. Кривые зависимости проводимости и емкости от частоты в различных растворах: *1* и *1'*—1 N H_2SO_4 (φ= =0,12V); *2* и *2'*—1N HCl (φ = 0,12V); *3* и *3'*—1 N HBr (φ = 0,07 V); *4* и *4'*— 1N H_2SO_4 + 0,1 N KJ (равновесный потенциал)

С целью выяснения причин обнаруженного противоположного де ствия ионов Cl^- и Br^-, с одной стороны, и иона J^- — с другой, на реакци (2) нами было изучено изменение емкости и проводимости во врем ни при потенциалах водородной области. Результаты представлены рис. 7 и 8. В 1 N H_2SO_4 в течение 7 час. емкость при потенциа 0,10 V остается почти постоянной. В 1 N HCl емкость несколько п дает во времени, а в 1 N HBr падение происходит быстрее, и через 20 ча C_2 и $1/R_2$ в 1 N HBr становятся меньше, чем в 1 N H_2SO_4. В присутств иона J^- с первого момента емкость намного меньше, чем в раство H_2SO_4.

Обсуждение результатов

Емкость и проводимость при одинаковых частотах в данной работе несколько раз выше, чем в работе П. И. Долина и Б. В. Эршлера, и предел для проводимости достигается при более высоких частотах. Это говорит о том, что в наших условиях скорость реакции (2) на платиновом электроде была больше, чем в условии опыта [9]; иными словами, наш электрод был более активен. Как видно из рис. 2 и 3, емкость и предельная проводимость в 1*N* HBr примерно в два раза выше, чем в 1 *N* H_2SO_4, что находится в согласии с данными П. И. Долина и Б. В. Эршлера [9]. Однако наши данные противоречат данным Вике и Веблуса [11], согласно которым адсорбционная емкость в HBr меньше, чем в H_2SO_4. По-видимому, это противоречие вызвано различным способом подготовки электрода. В работе Вике и Веблуса [11] платиновый электрод активировался анодной поляризацией в растворе HBr, тогда как в настоящей работе электрод предварительно подвергался активации попеременно анодной и катодной поляризацией в 1 *N* H_2SO_4. Действительно, и в наших условиях в области потенциалов, соответствующей адсорбции водорода, в 1 *N* HBr емкость получалась меньше, чем в 1 *N* H_2SO_4, когда электрод предварительно поляризовался анодно в HBr. Подготовкой электрода объясняется и отсутствие второго максимума, который наблюдался рядом авторов [11, 12] в HCl и H_2SO_4 на кривых емкости при низких частотах в области адсорбции водорода.

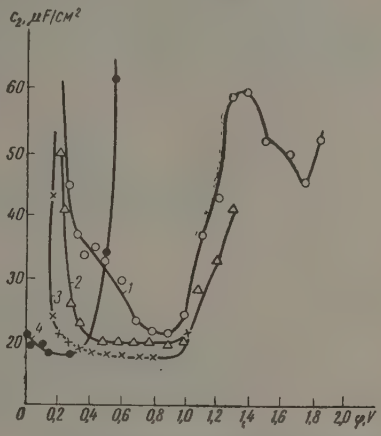


Рис. 4. Кривые зависимости емкости от потенциала (ν = 50 *кгц*) в различных электролитах: *1*—1*N* H_2SO_4 (кривая получена за 20 — 30 мин.); *2* — 1*N* H_2SO_4 (кривая получена за 5 — 6 час.); *3*—1 *N* HBr; *4*—1 *N* H_2SO_4+ +0,1 *N* KJ

Согласно теории замедленного разряда в той форме, которая ей придана А. Н. Фрумкиным, специфически адсорбирующиеся анионы должны ускорять реакцию выделения водорода за счет сдвига ψ_1-потенциала в отрицательную сторону. Действительно, как видно на рис. 2 и 3, ионы J^- и Br^- увеличивают предельную проводимость при $\varphi = 0{,}0 - 0{,}11$V, и следовательно, и ток обмена между адсорбированным водородом и ионами H^+. Однако действие анионов на скорость электрохимической реакции нельзя свести только к такому электростатическому воздействию. С этой точки зрения, нельзя объяснить наблюдающееся резкое снижение проводимости, а следовательно, и тока обмена между адсорбированным водородом и ионами H^+ в присутствии иона J^-, а также медленное уменьшение во времени ускоряющего действия анионов Cl^- и Br^- (рис. 8).

Сложное влияние анионов можно объяснить как результат двоякого влияния их на состояние поверхности. Во-первых, анионы, специфически адсорбируясь на поверхности платины, сдвигают ψ_1-потенциал в отрицательную сторону и за счет этого ускоряют реакцию (2). Этот эффект приводит к увеличению проводимости в присутствии ионов Cl^- и Br^-. Он не очень велик, анион Br^- ускоряет реакцию (2) при потенциале 0,07 V в два раза. Повышение проводимости приводит к возрастанию измеряемой адсорбционной емкости. Во-вторых, анионы, адсорбируясь достаточно прочно, уменьшают количество адсорбированного водорода и энергию связи его с поверхностью платины [6]. При этом

за счет уменьшения количества адсорбированного водорода на верхности платины должна уменьшаться и скорость реакции (2). Вытеснение водорода анионами происходит медленно во времени, и медл

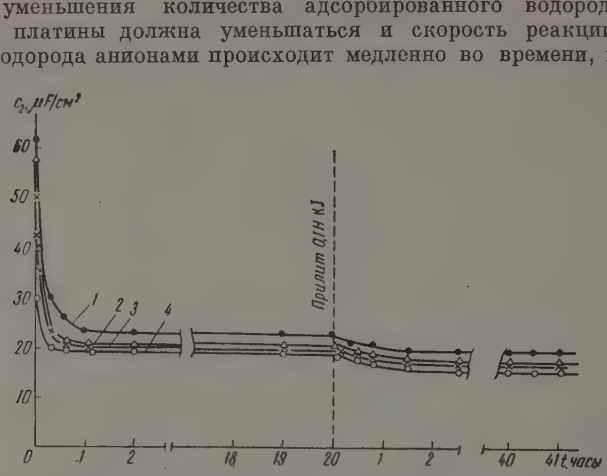


Рис. 5. Кривые изменения емкости во времени в 1 N H_2SO_4 и 1 N H_2SO_4+0,1 N KJ при $\varphi = 0{,}4$ V. Частоты в килогерцах: *1* — 0,5; *2* — 10; *3* — 20; *4* — 50. Пунктирная черта указывает момент приливания 0,1 N KJ

но во времени падают скорости реакций (1) и (2). Однако торможен реакции (1) ионами Br^- происходит быстрее, чем торможение реакции (2

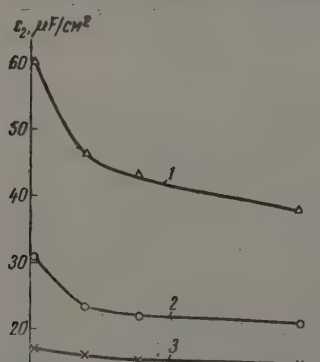


Рис. 6. Кривые изменения емкости с частотой при $\varphi = 0{,}4$ V в 1 N H_2SO_4 (*1*—получена через 2—3 мин. после активации; *2* — через 4 часа после активации) и в 1 N H_2SO_4 + 0,1 N KJ (кривая *3*)

Скорость суммарной реакции (1) ионизации молекулярного водорода в 1 N HI через 8 час. уменьшается в десятки раз [7] тогда как проводимость, а следовательно и скорость реакции (2) за это же время уменьшаются по нашим данным приблизительно в два раза (рис. 8).

Это различие можно объяснить следующим образом: активность платинового электрода по отношению к реакции ионизации молекулярного водорода определяется активными центрами, на долю которых приходится лишь небольшая часть поверхности, а активность по отношению к реакции ионизации адсорбированных атомов водорода зависит от всей поверхности. Упрочнение связи галоида в первую очередь происходит, по-видимому, на активных центрах, и поэтому реакция (1) тормозится быстрее, чем реакция (2).

В случае ионов Cl^- и Br^- в течение нескольких часов превалирует электростатический эффект, и мы наблюдаем некоторое ускорение реакции. Однако в времени происходит упрочнение связи адсорбированных анионов с поверхностью платины, и, по-видимому, поэтому постепенно происходит торможение реакции. Ионы J^-, по-видимому, сразу прочно адсорбируются на поверхности платины и вытесняют адсорбированный водород. Тормозящий эффект нельзя свести к блокированию поверхности пленкой химического соединения галоида с платиной, так как согласно А. Д. Обручевой [8], количество адсорбированных анионов составляет лишь долю моно

ря; это же найдено для железа [4]. По-видимому, анионы, адсорби-
ись на платине, изменяют тонкое строение поверхности.

Наблюдающуюся нами зависимость емкости платинового электрода
частоты в области потенциалов, соответствующей двойнослойной облас-
на кривых заряжения, можно было бы объяснить так же, как объясняется
исимость от частоты емкости двойного слоя на других твердых элек-
одах, а именно, сопротивлением раствора в микрощелях на поверхности
ектрода; фактически часть поверхности перестает участвовать в процессе
и увеличении частоты, что может являться причиной уменьшения ем-
сти. С этой точки зрения, действительно можно объяснить дисперсию

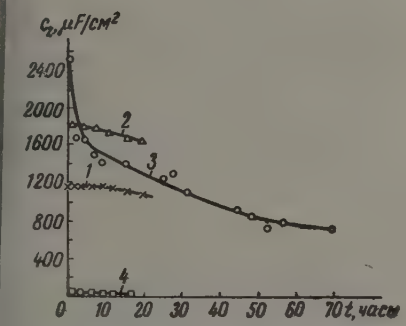


Рис. 7. Кривые изменения емкости ($\nu = 500$ *гц*) во времени в различных электролитах: *1* — 1 *N* H_2SO_4 ($\varphi = 0{,}10$ V); *2* — 1*N* HCl ($\varphi = 0{,}12$ V); *3*—1*N* HBr ($\varphi = 0{,}07$ V); *4*—1 *N* H_2SO_4 + + 0,1 *N* KJ (равновесный потенциал)

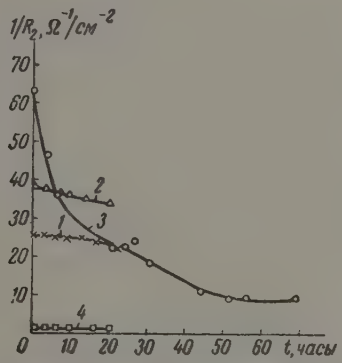


Рис. 8. Кривые изменения проводимости ($\nu = 50$ *кгц*) во времени в различных электролитах: *1* — 1*N* H_2SO_4 ($\varphi = 0{,}10$ V); *2* — 1*N* HCl ($\varphi = 0{,}12$ V); *3*—1*N* HBr ($\varphi = 0{,}07$ V); *4* — 1 *N* H_2SO_4 + 0,1 *N* KJ (равновесный потенциал)

мкости при потенциале 0,6—0,7 V в однонормальных H_2SO_4, HCl, HBr,
для 1 *N* H_2SO_4+0,1 *N* KJ почти во всей исследованной области потен-
иалов, так как в этих случаях на платине нет адсорбированного водорода,
оторый мог бы быть ответственным за дисперсию. Однако величина дис-
ерсии в некоторых случаях зависит от состава раствора и при
отенциалах, при которых поверхность считается свободной от
дсорбированного водорода. Так, в 1 *N* H_2SO_4 при потенциале 0,4 V
исперсия оказывается большей, чем в растворе, содержащем
J (рис. 6), где на платине почти полностью отсутствует адсорбирован-
ый водород [8]. По-видимому, при этом потенциале на платине
1*N* H_2SO_4 еще имеется адсорбированный водород, который обменивается
ионами водорода, что приводит к повышению емкости. Однако во време-
и происходит вытеснение адсорбированного водорода ионами SO_4^{--},
емкость падает (рис. 5 и 6, кривая *1* и *2*), достигая постоянного значе-
ия, равного 18—20 $\mu F/см^2$ видимой поверхности, что и является, по-види-
ому, емкостью электрического двойного слоя на платине.

При потенциалах, которые, согласно кривым заряжения, соответству-
т области двойного слоя, измерения емкости дают неожиданный резуль-
ат. Вместо вызываемого деформацией анионов резкого увеличения емко-
ти при переходе от потенциалов, соответствующих отрицательным заря-
ам поверхности, к потенциалам, соответствующим положительным заря-
ам, на платине наблюдается уменьшение емкости с увеличением положи-
ельного потенциала, происходящее до тех пор, пока не начинается окисле-
ие платины или выделение соответствующего галоида. При потенциалах
олее положительных, чем точка нулевого заряда, которая находится при

потенциале 0,16 V [13], емкость двойного слоя должна была бы равняти примерно 30 — 40 μF/см², считая на истинную поверхность, ес принять, что на платине строение двойного слоя такое же, как на рту В действительности, однако, как сказано выше, емкость на плати при потенциалах более положительных, чем точка нулевого заряда, ра няется только 18—20 μF/см² видимой поверхности (см. также [14]).

В присутствии иона йода емкость еще сильнее понижается (рис. тогда как при обратимой адсорбции анионов на ртути [15] емкость п таких зарядах поверхности повышается; это указывает на более прочну связь йода с поверхностью платины, чем с поверхностью ртути. По-вид мому, ионы J^- так прочно адсорбируются на поверхности платины, что реагируют на колебания потенциала, вызванные переменным током. А сорбированные ионы J^- на платине немного снижают емкость двойно слоя, подобно адсорбированному кислороду. Торможение реакции ра ряда и ионизации адсорбированного водорода на платине, понижен емкости двойного слоя в присутствии анионов галоидов — все это говор в пользу того, что анионы галоидов прочно адсорбируются на поверхн сти платины, изменяя ее состояние и свойства.

Приносим глубокую благодарность А. Н. Фрумкину за ценные совет при выполнении данной работы.

Выводы

1. Методом измерения импеданса исследовано влияние ионов SO_4^{--}, Cl Br^- и J^- в кислых растворах на скорость ионизации водорода и на емкос двойного электрического слоя.

2. Показано, что ионы J^- резко тормозят реакцию ионизации адсорбирова ного водорода (2), тогда как ионы Cl^- и Br^- в начальный период адсорбци длящийся в течение нескольких часов, увеличивают скорость этой реакц по сравнению со скоростью ее в растворе серной кислоты, а с течени времени они начинают тормозить эту реакцию подобно иону J^-.

3. При адсорбции иона J^- емкость двойного слоя на платине умен шается.

4. Делается попытка объяснить полученные результаты упрочнени связи адсорбированных анионов с поверхностью платины.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
23.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Е. М. Кучинский, Ф. Чист ков, Ж. физ. химии, 13, 1105, 1939.
2. М. А. Ворсина и А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 19, 171, 19
3. Я. М. Колотыркин и Н. Я. Бунэ, Ж. физ. химии, 21, 581, 19 Я. М. Колотыркин, Л. А. Медведева, Ж. физ. химии, 25, 13 1951; Я. М. Колотыркин и Н. Я. Бунэ, Ж. физ. химии, 29, 435, 19 М. Я. Бунэ и Я. М. Колотыркин, Докл. АН СССР, 100, 295, 19
4. З. А. Иофа и Л. А. Медведева, Докл. АН СССР, 69, 213, 19 З. А. Иофа, Э. И. Ляховецкая и К. Шарифов, Докл. АН СС 84, 543, 1952; 91, 1159, 1953.
5. В. В. Лосев, Докл. АН СССР, 88, 499, 1953.
6. А. И. Шлыгин и А. Н. Фрумкин, Acta phys. chim. URSS, 3, 7 1936; Б. В. Эршлер, Acta phys. chim. URSS, 7, 397, 1937.
7. А. Н. Фрумкин и Э. А. Айказян, Докл. АН СССР, 100, 315, 19 Э. А. Айказян, Диссертация, Москва, 1955.
8. А. Д. Обручева, Ж. физ. химии, 32, 2155, 1958.
9. П. И. Долин и Б. В. Эршлер, Ж. физ. химии, 14, 886, 1940.
10. Н. А. Балашова, Докл. АН СССР, 103, 639, 1955; Ж. физ. химии, 32, 2266, 19
11. E. Wicke u. B. Weblus, Z. Elektrochem., 56, 169, 1952.
12. M. Breiter, H. Kammermaier u. C. A. Knorr, Z. Elektroche 60, 37, 1956.

. А. И. Шлыгин, А. Н. Фрумкин и В. И. Медведовский, Acta phys. chim. URSS, 4, 911, 1936; Н. А. Балашова и А. Н. Фрумкин, Докл. АН СССР, **20**, 449, 1938.
. W. D. Robertson, J. Electrochem. Soc., **100**, 194, 1953; Б. В. Эршлер и М. А. Проскурнин, Acta phys. Chim. URSS, 7, 195, 1937; J. N. Sarmausakis a. M. I. Prager, J. Electrochem. Soc., **104**, 454, 1957.
. М. А. Проскурнин и М. А. Ворсина, Докл. АН СССР, **24**, 915, 1939; М. А. Ворсина и А. Н. Фрумкин, Докл. АН СССР, **24**, 918, 1939; Ж. физ. химии, **17**, 295, 1943.

A STUDY OF ANION ADSORPTION ON PLATINUM BY THE ALTERNATING CURRENT METHOD

T. P. Birintseva, B. N. Kalanov (Moscow)

Summary

The effect of the specific adsorption of the anions SO_4^{2-}, Cl^-, Br^- and J^- from the solu- ons of the corresponding acids on the rate of the electrochemical reaction of discharge d ionization of adsorbed hydrogen and on the capacity of the double layer on a smooth atinum electrode has been investigated by means of impedance measurements. Measu- ments were carried out at alternating current frequencies of from 500 Hz to 50 kHZ. $^-$ and Br^- ions were found to accelerate the reaction in the initial period, lasting several ours, and then to begin to retard it. The J^- ion greatly retards it immediately, lowering mewhat the capacity of the double layer on platinum. Acceleration of the discharge and nization reaction of hydrogen adsorbed on platinum by Cl^- and Br^- ions is explained om the standpoint of the slow discharge theory by a shift in the ψ_1-potential to the gative. The transition from acceleration to retardation of the reaction by Cl^- and Br^- ns is evidently due to changes in the fine structure of the Pt surface caused by streng- ening with time of the halogen to platinum bond. The J^- ion instantaneously forms stable chemical bond with the Pt surface.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

О МЕХАНИЗМЕ ГИДРИРОВАНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Г. А. Мартинюк и А. И. Шлыгин

Несмотря на многочисленные исследования в области каталитическо восстановления (равно как и в области электровосстановления) нитрос единений, вопрос о механизме реакций в тех или иных условиях все еще как правило, окончательно не решен.

Основываясь на более ранних работах А. И. Шлыгина с сотрудникам [1], можно предполагать, что обычное гидрирование на металлически катализаторах в присутствии жидкой фазы по своей природе в ряде слу чаев более близко к электрогидрированию, нежели к каталитическом гидрированию в газовой фазе. В этом отношении дальнейший вклад в изу чение процессов каталитического гидрирования в присутствии жидко фазы был сделан в работе Ю. А. Подвязкина. В ней, в частности, строг установлены условия для определения истинного значения потенциал металлического порошка при взбалтывании [2].

Поэтому представляло известный интерес сравнить проведенное нам ранее [3] исследование электровосстановления $C_6H_5NO_2$ на платиниро ванной платине с обычным каталитическим гидрированием его на плати новой черни.

Экспериментальная часть

Исследование каталитического гидрирования $C_6H_5NO_2$ на платиновой черни про водилось нами в кислом и щелочном растворах. Предварительно изучалась завис мость скорости гидрирования от интенсивности перемешивания, благодаря чему опре делялись условия перехода из диффузионной области в кинетическую. Конструкци соответствующего аппарата для встряхивания позволяла менять режим его от 60 до 2000 качаний в минуту (односторонних) и амплитуду качания от 13 до 50 *мм*.

Большинство опытов производилось при комнатной температуре. Применявшийс нами тип ячейки позволял наряду с насыщением системы нужным газом и измерение его объема в процессе реакции измерять также потенциал платиновой черни при по мощи электрода из платиновой жести, впаянной в стеклянную трубку. Измерени потенциала производилось обычным компенсационным методом.

Платиновая чернь готовилась путем восстановления водного раствора K_2PtCl 40%-ным раствором формалина при охлаждении до —5° С и постепенном добавлени 50%-ного раствора КОН. Опыты производились следующим образом. В каталитич ский сосуд, содержащий электролит (обычно 100 *мл*), прибавлялась навеска катализа тора (как правило, 0,03 *г*), и система насыщалась водородом до установления обрат мого водородного потенциала. Затем вносилось определенное количество нитробен зола; включался аппарат для встряхивания и измерялись скорость реакции (по об ему водорода, поглощаемого в ходе гидрирования) и потенциал катализатора.

При изучении гидрирования $C_6H_5NO_2$ в 0,1*N* H_2SO_4 оказалось (рис. 1 что реакция протекает со скоростью 2,4 *см*³/*мин* при потенциале 0,08 – 0,09 V; увеличение концентрации $C_6H_5NO_2$ вначале не изменяет скорост реакции (реакция протекает по нулевому порядку), и лишь значительно увеличение концентрации нитробензола (в 10 и 20 раз) приводит к умен шению скорости реакции и, наконец, полному прекращению ее.

Известно, что стационарный потенциал катализатора, при котором про текает процесс гидрирования, предопределяется соотношением скоросте адсорбции водорода и самого реакционного акта. Поскольку, на основани

нных о реагировании в адсорбционном слое водорода на платинированной платине [3], мы можем утверждать, что реакция протекает по всей верхности, установление стационарного потенциала несколько положительнее обратимого водородного значения указывает на существование на разных частях поверхности различных лимитирующих стадий реакции гидрирования (как следствие неоднородности поверхности). На большей части поверхности скорость реагирования компонентов мала и лимитирует процесс в целом, вследствие чего значение водородного потенциала сохраняется. На некоторых же центрах платины скорость реакции

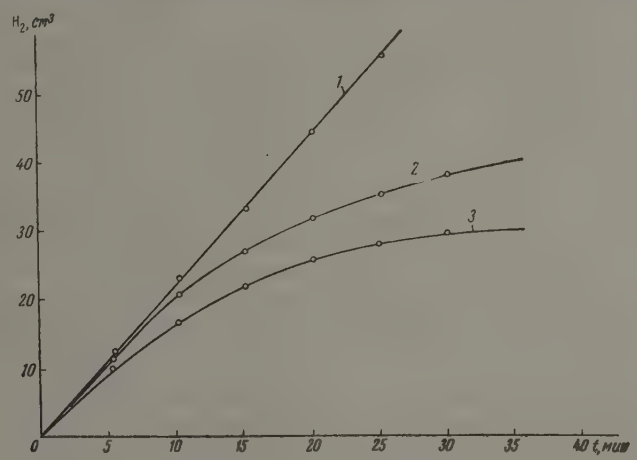


Рис. 1. Влияние количества добавляемого $C_6H_5NO_2$ на скорость его гидрирования в 0,1 *N* H_2SO_4 : *1*—0,2; *2*—2; *3*—4 *см*³ $C_6H_5NO_2$

настолько велика, что лимитирующей стадией является скорость адсорбции водорода, что приводит к смещению потенциала в положительную сторону, поскольку продолжительность жизни адсорбированного водорода на этих центрах очень мала.

Так как процесс гидрирования протекает при потенциале 0,08—0,09V, естественно предположить, что сравнительно незначительная доля поверхности катализатора занята органическими молекулами. Это обеспечивает достаточную скорость адсорбции водорода, и реакция идет с значительной скоростью. При большом увеличении концентрации $C_6H_5NO_2$ (точнее, количества вводимого вещества) молекулы $C_6H_5NO_2$ адсорбируются на большей части поверхности катализатора, на что указывает смещение потенциала при этом к более положительным значениям (до 0,25 V). Этот процесс, по-видимому, и является причиной отравления катализатора. Весьма интересным является тот экспериментальный факт, что последовательное проведение процесса восстановления на одном и том же катализаторе (рис. 2) приводит к закономерному уменьшению скорости реакции, и, наконец, к полному прекращению ее, причем нулевой порядок реакции в начальной стадии переходит в этом случае в первый. Это, с нашей точки зрения, непосредственно указывает на образование в процессе реакции промежуточных продуктов, оказывающих отравляющее действие для гидрирования. Последнее свидетельствует, по-видимому, о том, что направление указанной реакции в условиях электровосстановления и каталитического гидрирования является по существу одинаковым [4].

Характерно, что и в том и в другом случаях предварительная адсорб-

ция одного из компонентов реакции (водорода или органического вещества) не приводит к заметному влиянию на процесс восстановления.

Большую роль в установлении механизма реакции играет отравлен катализатора. С этой целью при изучении процесса гидрирования C_6H_5N в кислом растворе нами исследовалось влияние отравления катализато ртутью, мышьяком и ионами циана (рис. 3, 4). Сравнение данных, пол ченных при отравлении платин вой черни вышеназванными ядам показывает, что наиболее эффекти ным ядом оказывается ртуть; в эт случае отравление 10% поверхн сти вызывает снижение активнос приблизительно на 50% от исхо ной. Несколько меньшее токсич ское действие оказывает мышья и, наконец, наименее эффективны оказывается отравление ионам циана. В последнем случае даж при полном отравлении поверхно сти катализатора сохраняется при мерно $^1/_3$ часть от исходной акти ности. Следует заметить, что в всех опытах с отравлением порци яда вводилась в электролит, нас щенный водородом, после чег система встряхивалась в течени 30—60 мин. для восстановления (за исключением ионов циана) адсорби рованного отравителя. Основой для понимания механизма процесс отравления являются данные по специфике токсического действия различ

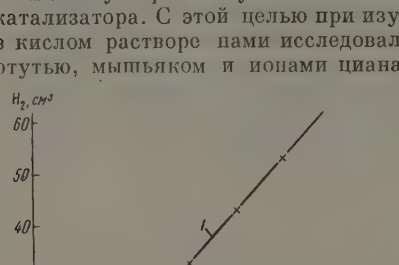


Рис. 2. Последовательное проведение гидрирования $C_6H_5NO_2$ на одном и том же катализаторе в 0,1 N H_2SO_4

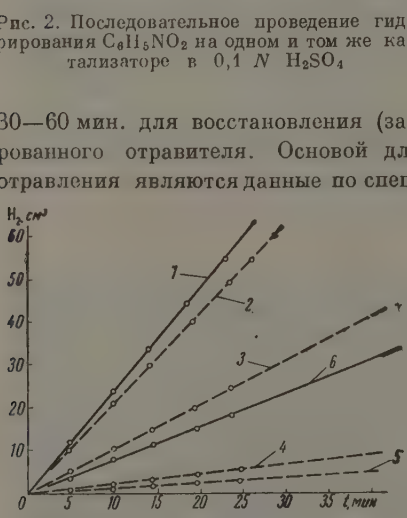


Рис. 3

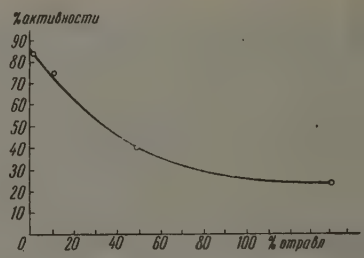


Рис. 4

Рис. 3. Влияние отравления катализатора ртутью и ионами циана на скорость гидрирования нитробензола в 0,1 N H_2SO_4; *1*—0; *2*—1; *3*—10; *4*—50 и *5*—100% Hg, *6*— 100% CN (с избытком)

Рис. 4. Влияние отравления катализатора мышьяком на скорость гидрирования нитробензола в 0,1 N H_2SO_4

ных ядов на водород, адсорбированный платиной, которые были получены ранее [5]. Как известно из этих работ, отравление платины ртутью вызывает десорбцию водорода, что препятствует протеканию реакций, идущих через адсорбированный водород, и вызывает смещение потенциала в сторону более положительных значений, достигая в конечном счете значений, соответствующих полному отсутствию водорода на поверхности. В наших опытах потенциал смещался до 0,56 V, что указывает на полное отсутствие адсорбированного водорода.

Вместе с тем нет никаких оснований предполагать, что отравление тью может в значительной мере ухудшить условия адсорбции органи-кого компонента реакции. Исходя из этого, падение активности ката-атора при отравлении ртутью, как нам кажется, следует объяснить жением скорости адсорбции водорода за счет ртути.

Снижение скорости процесса восстановления $C_6H_5NO_2$ при отравлении ализатора мышьяком можно объяснить следующим. С одной стороны, том случае значительно повышается адсорбционный потенциал плати-по отношению к водороду, что должно было бы привести к увеличению центрации адсорбированного водорода. С другой стороны, значитель-уменьшается скорость адсорбции водорода, что оказывается решающим ктором. Следствием этого, по нашему мнению, является смещение енциала гидрирования к более положительным значениям при значи-льном отравлении катализатора мышьяком, свидетельствующее об еньшении количества водорода на поверхности катализатора. Следует же отметить, что способность адсорбированного водорода к взаимодей-вию с органическими молекулами в этом случае существенно уменьшает-из-за значительного увеличения его энергии связи с поверхностью. новременно, по-видимому, значительно снижается способность адсорби-ванного водорода к поверхностной подвижности.

Отравление платины ионами циана, как известно, приводит, с одной роны, к десорбции части водорода с поверхности катализатора, с дру-й стороны, к уменьшению энергии связи оставшегося водорода. Послед-е благоприятствует гидрированию. Эти факторы приводят к тому, что же полное отравление катализатора не приводит к прекращению реак-ии. Потенциал гидрирования в этом случае существенно не изменяется, о указывает на достаточное количество водорода на катализаторе.

Значительное падение скорости реакции при отравлении сравнитель-небольшой части поверхности катализатора, заметно проявляющееся ри отравлении ртутью, по-видимому, указывает на справедливость этом случае концепции активных центров.

Наряду с этим, с нашей точки зрения, намечается и другая возмож-сть пока еще чисто качественного объяснения найденных закономер-стей. Нам кажется вероятным объяснить снижение каталитической ак-ивности платины при действии отравителей изменением состояния лектронного газа катализатора при появлении отравителя на его поверх-сти. В этой связи следует заметить, что эффект дальнодействия, установ-енный для явлений отравления поверхности платины [6] и выражающий-я в способности одного атома (молекулы) яда десорбировать с поверхно-и катализатора десятки и сотни атомов водорода, так же как и сниже-ие каталитической активности, уменьшаются по экспоненциальному кону с увеличением отравления поверхности катализатора. Таким об-азом, на основании приведенного экспериментального материала мы при-одим к выводу, что каталитическое гидрирование $C_6H_5NO_2$ в кислом аствореприходит по обычной схеме гидрирования; при этом исклю-ается возможность электрохимических стадий.

Исходя из уменьшения скорости адсорбции водорода и увеличения его ергии связи в щелочном растворе, можно было бы ожидать, что скорость талитического гидрирования в этом случае должна быть меньше, чем кислой среде. В этой связи следует заметить, что проведенное нами изу-ние электровосстановления $C_6H_5NO_2$ на большом платинированном ектроде, где, как было установлено [3], реакция электровосстановления отекает преимущественно через адсорбированный водород, показало, о при переходе от кислоты к щелочи скорость электровосстановления сильной степени уменьшается. Аналогичные закономерности, т. е. па-ние скорости гидрирования от кислого к щелочному раствору, были йдены в работе Н. Г. Пермитиной и А. И. Шлыгина по каталитическо-у восстановлению диметилацетиленилкарбинола [7].

Однако в наших опытах, как видно из рис. 5 (кривая 1), скорость ка-
литического гидрирования $C_6H_5NO_2$ в 0,1 N NaOH заметно больше, ч
в кислом растворе. В этой связи нам кажется естественным предположит
что указанный экспериментальный факт свидетельствует о различии мех
низмов каталитического гидрирования $C_6H_5NO_2$ в кислом и щелочн
растворах. Этот же вывод подтверждают проведенные нами исследован
по изучению влияния концентрации $C_6H_5NO_2$ и отравления катализато
на протекание данной реакции восстановления (рис. 5, кривые 2,3). В эт
случае значительное увеличение ко
центрации $C_6H_5NO_2$ не приводит
уменьшению скорости реакции, ч
имело место в 0,1 N H_2SO_4.

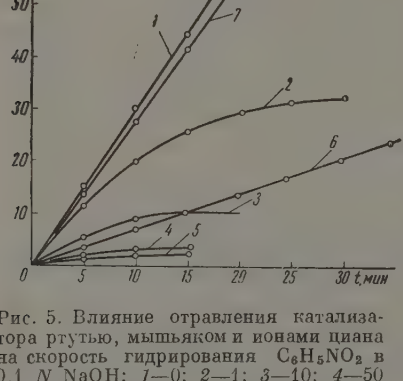


Рис. 5. Влияние отравления катализатора ртутью, мышьяком и ионами циана на скорость гидрирования $C_6H_5NO_2$ в 0,1 N NaOH: 1—0; 2—1; 3—10; 4—50 и 5—100% KCN; 6—100% Hg (с избытком); 7—100% As (с избытком)

Отравление катализатора мыш
яком также не влияет на скорос
реакции, в то время как из опытов
серной кислоте известно, что в усл
виях протекания реакции через а
сорбированный водород повышени
его энергии связи путем отравлени
катализатора мышьяком приводит
сильному снижению скорости реак
ции как в условиях каталитическо
гидрирования $C_6H_5NO_2$, так и в усл
виях электровосстановления C_6H_5N
на платинированной платине. Даж
полное отравление поверхности кат
лизатора ртутью снижает активнос
лишь на $^3/_4$ от исходной.

Интересно отметить, что потенциа
катализатора в процессе восстановл
ния $C_6H_5NO_2$ в щелочи устанавлива
ся, в отличие от серной кислоты, при значении 0,32 V, что соответств
ет состоянию поверхности катализатора, практически лишенной адсорб
рованного водорода.

Указанные экспериментальные данные приводят нас к мысли о том, ч
каталитическое восстановление $C_6H_5NO_2$ в щелочном растворе происход
по электронно-радикальному механизму, причем лимитирующей стади
процесса является, по-видимому, стадия, протекающая по схеме, предл
женной П. Д. Луковцевым, С. Д. Левиной и А. Н. Фрумкиным [8]:

$$H_{адс} + OH^- \rightarrow H_2O + e^-.$$

Несмотря на то что указанный механизм не является энергетичес
самым выгодным, он становится возможным вследствие наличия большо
количества ионов OH^-. Таким образом, благодаря данной реакции освобо
даются электроны, которые захватываются органическими молекулам
вследствие чего образуются ионы R^-, вступающие в дальнейшие реакц
преобразования.

Сильное отравляющее действие ионов циана в этом случае связан
по-видимому, с образованием прочного комплекса платины с ионами отр
вителя, что препятствует протеканию реакции. Аналогичное действие ион
циана наблюдалось в процессе электроокисления этилового спирта, прот
кающего также по электронно-радикальному механизму *. Таким образ
из рассмотрения приведенного экспериментального материала следует, ч
при каталитическом гидрировании $C_6H_5NO_2$ в щелочном растворе в дей

* Из дипломной работы Камбарова, МГУ, кафедра электрохимии.

тельности реализуется высказанное нами ранее предположение [3] идентичности в ряде случаев механизмов электрогидрирования и обыч-го каталитического гидрирования.

Выводы

1. Исследовался процесс каталитического гидрирования $C_6H_5NO_2$ платиновой черни в кислом и щелочном растворах с применением в ка-стве отравителей ртути, мышьяка и ионов циана.

2. Показано, что при гидрировании $C_6H_5NO_2$ в 0,1 N H_2SO_4 наиболее фективным ядом оказывается ртуть. Высказано предположение, что оцесс гидрирования в кислом растворе протекает через адсорбирован-й водород.

3. Установлено, что указанная реакция в щелочном растворе проте-эт с большей скоростью, чем в кислом.

Показано, что отравление катализатора мышьяком практически не азывается в этом случае на скорости реакции, и даже полное отравление тализатора ртутью не приводит к прекращению реакции.

4. Высказано предположение, что каталитическое гидрирование H_5NO_2 в щелочном растворе происходит по электронно-радикальному канизму.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
24.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

А. И. Шлыгин, Труды Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 322.
Ю. А. Подвязкин, Кандидатская диссертация, МГУ, кафедра электрохимии, 1957.
Г. А. Мартинюк и А. И. Шлыгин, Ж. физ. химии, 32, 1, 2, 1958.
Г. А. Мартинюк и А. И. Шлыгин, Научные доклады высшей школы. Химия и химическая технология, № 2, 1958 г., стр. 255.
А. И. Шлыгин, Разумовская, Розенталь, Ж. физ. химии, 13, 1079, 1939.
А. И. Шлыгин, Докторская диссертация,
Н. Г. Пермитина и А. И. Шлыгин, Ж. физ. химии, 26, 1952.
П. Луковцев, С. Левина, А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 13, 916, 1939.

ON THE MECHANISM OF HYDROGENATION OF NITROBENZENE IN THE PRESENCE OF A LIQUID PHASE

G. A. Martinyuk and *A. I. Shlygin (Moscow)*

Summary

The catalytic hydrogenation of $C_6H_5NO_2$ on platinum black in acid and alkaline so-ions has been investigated, using mercury, arsenic and the ions of cyanogen as poisons. rcury was found to be the most effective poison on hydrogenating $C_6H_5NO_2$ in $N H_2SO_4$. It has been suggested that hydrogenation in acid solution proceeds through adsorption of hydrogen.

In alkaline solution the reaction has been found to proceed more rapidly than in d. In this case poisoning of the catalyst by arsenic has practically no effect on the ction rate and even complete poisoning by mercury does not fully stop the reaction. e proposition has been advanced that the catalytic hydrogenation of $C_6H_5NO_2$ pro-ds in accordance with an electronic-radical mechanism.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIII 1959 №

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ИОННОГО ОБМЕНА НА СУЛЬФОУГЛЕ

А. Т. Давыдов и Ю. А. Толмачева

В последние годы были достигнуты значительные успехи в разрабо теории динамики ионного обмена [1—11]. Однако полученные различн ми авторами теоретические результаты еще недостаточно подкрепле экспериментальными исследованиями. В связи с этим становится ясн необходимость широкой экспериментальной проверки теории динами ионного обмена на различных объектах и в различных условиях.

Настоящая работа посвящена исследованию обмена ионов водорода ионы калия в статических и динамических условиях на сульфоугле. По ченные экспериментальные данные интерпретированы с точки зрен теории динамики ионного обмена одновалентных ионов, развитой в ра тах О. М. Тодеса и В. В. Рачинского [8—11]. В отличие от других автор [3—5, 7] ими были получены довольно простые теоретические формул пригодные для обработки результатов динамических опытов. Эксперим тальная проверка этих формул, выполненная В. В. Рачинским [11], казала удовлетворительное согласие теории с опытом. В качестве объек исследования автор использовал ионообменную смолу КУ-2. В наш опытах использовался сорбент другой природы — сульфоуголь, широ применяемый в настоящее время в практике обессоливания воды.

Экспериментальная часть

Использованный для работы сульфоуголь имел степень дисперсности в воздуш сухом состоянии 0,25—0,50 *мм* и был насыщен ионами водорода. Емкость сорбе определялась таким образом: через динамическую колонку (диаметр трубки 0,77 заполненную сульфоуглем в Н-форме (навеска 5 *г*), пропускали 2 *л* 0,01 *N* раств KCl. Затем определяли количество K^+ ионов в промывных водах (M_1) и в раств оставшемся в порах сорбента (M_2). Для анализа был применен модифицирован нами кобальтинитритный метод [12]. Анализ дал следующие результаты: M = 15,54 *ме-экв* и M_2 = 0,094 *мг-экв*. Количество адсорбированных навеской сорбе K^+ ионов: $S_m = M_0 - (M_1 + M_2) = 4{,}44$ *мг-экв*/5 *г* сорбента, где M_0= 20,07 *мг* K^+ ионов в начальном растворе. Константа обмена ионов водорода на ионы калия реакции:

$$XH^+ + K^+ \rightleftarrows XK^+ + H^+$$

определялась нами по методу переменных объемов [13].

В табл. 1 показаны некоторые данные и результаты расчетов. Конст та обмена рассчитывалась по формуле:

$$K = \frac{(S_m - a)(cV - a)}{aH},$$

где S_m — емкость поглощения данной навеской в миллиграмм-эквивал тах, c — начальная концентрация K^+ ионов (*мг-экв/мл*), V — объем р твора в миллилитрах, a и H — количество K^+ и H^+ ионов в 1 *мг-экв*, сод жащееся в сорбенте в равновесных условиях.

В равновесном растворе мы определяли количество ионов кал ($cV - a$) и ионов водорода. Как видно из таблицы, среднее значе $\overline{K}$ = 0,85.

Таблица 1

Результаты расчета константы обмена.
Навеска 5 *г*; $C = 0{,}01$ *мг-экв/мл* K^+ ионов: $S_m = 4{,}44$ *мг-экв/5 г*

V, мл	*H, мг-экв*	$cV - a$	a	$Sm - a$	*K*
50	2,75	0,184	0,316	4,12	0,87
75	2,90	0,285	0,465	3,97	0,84
100	2,98	0,386	0,614	3,83	0,81
125	3,13	0,530	0,720	3,72	0,88
					$\overline{K} = 0{,}85$

Таблица 2

ультаты расчета скорости движения фронта сорбции, ширины выходных кривых и ширины фронта сорбции

колонки	Высота слоя, *см*	Объем, *мл*	Скорость, *см/мл*	Ширина выходной кривой, *мл*	Ширина фронта, *см*
1	2,5	40	0,0625	77	4,8
2	4,5	66	0,0681	83	5,7
3	7,2	103	0,0700	90	6,3
4	10,0	146	0,0685	87	6,0
5	15,0	206	0,0728	90	6,6
6	18,2	290	0,0628	97	6,1
7	22,0	336	0,0654	96	6,3
едние значения			0,0680	92	6,3

Примечание. При расчете средних значений δ_V и δ_x использованы строки 7.

Последующие опыты проводились в динамических условиях. Были ис-льзованы семь хроматографических колонок с различной высотой слоя бента (табл. 2), насыщенного H^+ ионами, через которые пропускался 1 *N* раствор KCl. Объемная скорость потока во всех опытах была по-янной, $V = 1{,}67$ *мл/мин*. Для анализа отбирали порции по 10 *мл*. рис. 1 приведены полученные выходные кривые. Эти кривые свидетель-уют о наличии параллельного переноса фронта сорбции вдоль колонки, и следует ожидать в случае, если $K < 1$. Движение фронта происходит этом с постоянной скоростью, как это видно из рис. 2, где приведен фик перемещения трех концентрационных точек фронта сорбции (x, , в зависимости от изменения объема пропущенного раствора (V, *мл*). мера кривых соответствуют нумерации колонок.

Скорость движения стационарного фронта определялась по скорости жения концентрационной точки $\varphi = 0{,}5$. Результаты этого расчета веденны в табл. 2. Среднее значение этой величины равно 0,068 *см/мин*.

Как показано в работах Е. Н. Гапона и Т. Б. Гапон [1,2], а также в ра-е О. М. Тодеса и В. В. Рачинского [8], важным параметром, определя-им динамику ионного обмена, является величина ионного отношения. я наших условий опыта ионное отношение:

$$h = \frac{M_2}{S_m} = \frac{0{,}094}{4{,}44} = 0{,}021$$

Обсуждение результатов

Поскольку в наших опытах для обмена H^+ ионов на K^+ ионы конст
та обмена $K<1$, то этот случай соответствует режиму динамики ионн
обмена при выпуклой изотерме [8]. Из теории следует, что при вып
лой изотерме сорбции в динамических условиях должно происход
образование стационарного фронта, передвигающегося с постоянной с
ростью. Наши опыты, как видно из рис. 1 и 2, подтверждают это поло

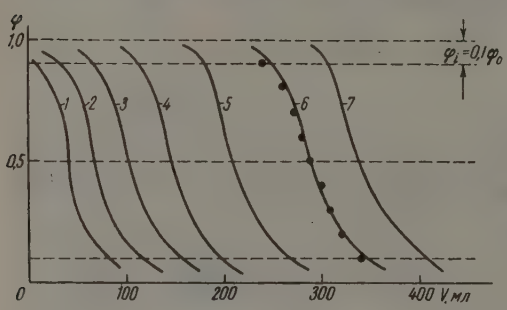


Рис. 1

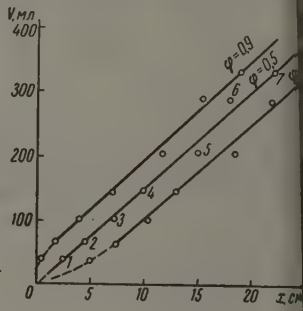


Рис. 2

ние. О. М. Тодес и В. В. Рачинский [8] показали, что скорость перед
жения стационарного фронта определяется следующей формулой:

$$\frac{x}{V}=\frac{1}{Q}\frac{h}{1+h},$$

где x — расстояние, на которое переместится фиксированная точка фро
при введении в колонку объема раствора, V, Q — площадь сечения фи
трации раствора внутри колонки, h — ионное отношение.

Формула (3) дает возможность рассчитать сечение фильтрации вну
сорбента Q:

$$Q=\frac{1}{x/V}\frac{h}{1+h}=\frac{1}{0,068}\cdot\frac{0,021}{1+0,021}=0,30\ см^2.$$

О. М. Тодес и В. В. Рачинский [9] высказали предположен
что фильтрация раствора может происходить не только через промежу
между зернами, но и через поры зерен. В этом случае объем пор коло
может быть определен как разность между полным объемом колон
занятым сорбентом и раствором, и истинным объемом сорбента. В табл

Таблица 3

Результаты расчета свободного сечения колонки Q по объемно-весовым показателям. $Q_0=0,466\ см^2$, $d_{ист}=1,65\ г/см^3$

№ колонки	Вес сорбента, г	Высота слоя L, см	Объем сорбента, мл	Объем пор, мл	Q, см²
1	0,5	2,5	0,303	0,862	0,345
2	1,0	4,5	0,606	1,480	0,329
3	1,5	7,2	0,910	2,440	0,339
4	2,0	10,0	1,210	3,450	0,345
5	3,0	15,0	1,820	5,160	0,342
6	4,0	18,2	2,420	6,060	0,333
7	5,0	22,0	3,030	7,220	0,328
			Среднее значение		0,337

каждой из семи колонок рассчитаны истинные объемы сорбента, объем и свободные сечения колонки (Q). При расчете использованы данные: ное сечение колонки $Q_0 = 0{,}466$ *см*², истинный удельный вес сорбента $= 1{,}65$ *г/см*³.

Как видно из таблицы, свободное сечение фильтрации, полученное ем такого расчета, оказалось равным 0,34 *см*². Эта величина практи- ки близка к полученной из формулы (4), что казалось бы свидетельст- т о правильности предположения относительно возможности фильтра- раствора сквозь зерна сорбента. Однако вопрос о правильности пред- ложения относительно фильтрации раствора сквозь зерна сорбента ни тами В. В. Рачинского [11], ни нашими опытами нельзя считать ре- нным. Как указал В. В. Рачинский при обсуждении данной работы, можно, что совпадение сечения фильтрации, рассчитанного по форму- (4) и по объемно-весовым показателям, объясняется тем, что в формуле величина Q означает не площадь сечения фильтрации, а площадь сече- я переноса иона вдоль колонки. Площадь же сечения переноса иона кет складываться из сечения фильтрации раствора между зернами сор- та и площади внутридиффузионного переноса иона через зерна сорбента.

Выходные кривые были использованы для определения ширины фрон- выходной кривой δ_V (в миллилитрах) и ширины фронта сорбции в ко- нке δ_x (в сантиметрах). Связь между этими величинами дается следую- м соотношением:

$$\delta_x = \delta_V \frac{x}{V}, \tag{5}$$

качестве ширины фронта было принято расстояние между точками, ответствующее интервалу $0{,}1 < \varphi < 0{,}9$. Полученные результаты приве- ны в табл. 2. Значения δ_V и δ_x в 1-й и 2-й колонках оказались больше соты слоя сорбента, что свидетельствует о неполном формировании онта в этих слоях. Как видно из табл. 2, в пределах погрешностей ытов ширина передвигающегося по колонке фронта остается постоян- й, как и следует ожидать при $K < 1$. Как показал О. М. Тодес и В. В. чинский [8], величина δ_x может быть представлена выражением:

$$\delta_x = \frac{1+K}{1-K} \frac{1}{1+h} \cdot \frac{u}{\beta} \ln \frac{1-\varphi}{\varphi}. \tag{6}$$

а формула была использована нами для расчета динамического коэф- циента u/β, а затем коэффициента скорости сорбции β. Линейная орость потока раствора (u) в слое сорбента была рассчитана по формуле:

$$u = \frac{\dot{V}}{Q} = \frac{1{,}67}{0{,}30} = 5{,}56 \text{ см/мин}. \tag{7}$$

одставляя это значение, а также $K = 0{,}85$; $h = 0{,}021$; среднюю ши- ну фронта $\delta_x = 6{,}3$ *см* и $\varphi = 0{,}1$ в формулу (6) получаем: $u/\beta = 238$ *см* и $\beta = 0{,}39$ сек.⁻¹. Эти значения того же порядка, как и полу- нные в работе [9] при исследовании динамики обмена ионов на катио- те КУ-2 ($u/\beta = 0{,}11$ *см* и $\beta = 0{,}61$ сек.⁻¹). Значение константы ско- сти β в наших опытах несколько меньше, чем в работе [8], так как ми была использована более крупная фракция сорбента (0,25—0,50 *мм*).

В. В. Рачинский [11] вывел уравнение движения стационарно- фронта, позволяющее рассчитать форму выходной кривой. Это урав- ние, записанное в зависимости $V = f(\varphi)$, имеет вид:

$$V = \frac{1+h}{h} QL - \frac{u}{\beta} \frac{Q}{h} \left[\frac{1}{1-K} 2{,}3 \lg \frac{(1-\varphi)^K}{\varphi} - 1 \right], \tag{8}$$

где L — высота слоя сорбента в колонке. Так как $h \ll 1$, то можно писать приближенное уравнение:

$$V = \frac{Q}{h} L - \frac{u}{\beta} \frac{Q}{h} \left[\frac{1}{1-K} 2{,}3 \lg \frac{(1-\varphi)^K}{\varphi} - 1 \right].$$

Согласно формуле (3), величина Q/h при $h \ll 1$ равна обратной велич скорости движения стационарного фронта x/V. При помощи уравне (9) был рассчитан профиль выходной кривой для одного из опытов. В э опыте имеем: $L = 18{,}2$ *см*; $Q/h = 1/0{,}0628$ *см*^{2}; $u/\beta = 0{,}24$ *см*; $K = 0$ При этих условиях получаем следующее уравнение выходной кривой

$$V = 290 - 3{,}83 \left[15{,}3 \lg \frac{(1-\varphi)^{0{,}85}}{\varphi} - 1 \right] \quad ($$

Расчет выходной кривой для этого опыта был произведен в интерв концентраций $0{,}1 \leqslant \varphi \leqslant 0{,}9$. Результаты расчета представлены зачерн ными точками на рис. 1. Как видно, теоретически рассчитанные то удовлетворительно согласуются с экспериментальной формой выход кривой в главной ее части $0{,}1 < \varphi < 0{,}9$.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить б годарность В. В. Рачинскому за ценные замечания и советы при обсу дении результатов работы.

Выводы

1. Определена константа обмена ионов водорода на ионы калия сульфоугле. Среднее значение $K = 0{,}85$.

2. Исследован обмен указанных выше ионов в динамических ус виях. Опыты и расчеты показали, что формулы, выведенные О. М. Т десом и В. В. Рачинским для случая параллельного переноса фро сорбции, вполне удовлетворительно передают наблюдаемые на опыте закономерности.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила
25.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н. Гапон, Т. Б. Гапон, Ж. прикл. химии, **21**, 937, 1948.
2. Е. Н. Гапон, Т. Б. Гапон, Ж. физ. химии, **22**, 859, 1948.
3. Н. Н. Туницкий, Е. Н. Чернева, Ж. физ. химии, **24**, 1350, 19
4. Н. Н. Туницкий, И. М. Шендерович, Ж. физ. химии, **26**, 1425, 19
5. Н. Н. Туницкий, Е. П. Чернева, В. И. Андреев, Ж. ф химии, **28**, 2006, 1954.
6. В. В. Рачинский, Докл. АН СССР, **88**, 701, 1953.
7. С. Е. Бреслер, Г. В. Самсонов, Успехи химии, **24**, 985, 1955.
8. О. М. Тодес, В. В. Рачинский, Ж. физ. химии, **29**, 1591, 1955.
9. О. М Тодес, В. В. Рачинский, Ж. физ. химии, **29**, 1909, 1955.
10. В. В. Рачинский, О. М. Тодес, Ж. физ. химии, **30**, 407, 1956.
11. В. В. Рачинский, Ж. физ. химии, **31**, 444, 1957.
12. А. Т. Давыдов, Ю. А. Морозова, Тр. Ин-та химии ХГУ, **10**, 183, 19
13. Е. Н. Гапон, Ж. общ. химии, **3**, 660, 1933.

A STUDY OF THE DYNAMICS OF ION EXCHANGE ON SULFOCARBON

A. T. Davydov **and** ***Yu. A. Tolmacheva*** *(Kharkov)*

Summary

A study has been made of the exchange of hydrogen ions for potassium on sulfoca bon under static and dynamic conditions. The exchange constant has been determined be $k = 0.85$. The formulas derived by O. M. Todes and V. V. Rachinskiĭ for the case parallel motion of the sorption front have been used in calculating the dynamic coefficien the coefficient of the sorption rate and the shape of the outflow curve. The theoretic formulas quite satisfactorily describe the experimentally observed relations.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIII 1959 № 4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ПАРОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

VII. ВЛИЯНИЕ ВОДЯНОГО ПАРА НА ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ БЕНЗОЛА МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

И. И. Иоффе, Я. С. Левин и И. Г. Кронич

Известно, что водяной пар может оказывать специфическое влияние реакцию цепного окисления углеводородов, как это, например, было казано Н. М. Чирковым [1] в отношении окисления этилена.

Исследования по окислению бензола смесью кислорода с водяным ром проводились нами на установке и по методике, аналогичным опинным в статье [2]. Вода подавалась в реактор в виде пара из автоматиского дозера, работавшего аналогично описанному дозеру для бензо. Рабочий объем применявшихся кварцевых реакторов составлял 50 100 *мл*.

Для подтверждения специфического влияния водяного пара на реакю окисления бензола кислородом была проведена в одинаковых услоях серия опытов по окислению бензола смесью кислорода с азотом и есью кислорода с водяным паром, результаты которой приведены в бл. 1.

Таблица 1

авнительные результаты окисления бензола паро-кислородной и азот-кислородной есями. Молярное соотношение бензол : кислород = 2 : 1. Время реакции 1,5 сек. Объем реактора 50 *мл*

Молярный состав смеси объемн. %	Температура реакции, °C	Общее превращение бензола	Превращение бензола в фенол	Выход, мол. %	
		мол. %		фенол	продукты сжигания и смолы
$O_2 + 89\ N_2$	735	15,5	2,7	17,4	73,1
$O_2 + 89\ N_2$	735	23,4	2,9	12,6	80,6
$O_2 + 89\ H_2O$	735	13,1	5,3	40,5	53,4
$O_2 + 89\ H_2O$	735	13,6	5,6	41,4	56,0
$O_2 + 89\ H_2O$	735	18,2	6,5	35,8	65,0

Из данных табл. 1 следует, что направление реакции окисления бенла смесью кислорода с водяным паром отличается от такового при окисии бензола смесью кислорода с азотом. В первом случае выход фенола, и практически равных степенях превращения бензола, более чем на абс.% выше.

Зависимость хода реакции от времени изучалась в реакторе объемом *мл*. Результаты опытов со смесью молярного состава $C_6H_6 : H_2O : {}_2 = 2 : 8{,}4 : 1$ для 735° показаны на рисунке (стр. 865).

Как видно из кривых рисунка, ход процесса аналогичен таковому я случая окисления чистым кислородом, но все скорости замедлены, ледствие чего реакция протекает при более высоких температурах.

Таблица

Влияние температуры на ход реакции окисления бензола смесью кислород водяным паром.

Молярное соотношение бензол : вода : кислород для всех опытов составля 2 : 16,8 : 1. Время реакции около 2 сек. Объем реактора 50 *мл*

Температура реакции, °С	Общее превращение бензола	Степень превращения бензола в фенол	Выходы, мол. %			
			фенол	окислы углерода	продукты пиролиза	смо
	мол. %					
715	10,3	5,0	48,7	41,0	1,6	8,
715	11,0	5,2	47,5	36,3	3,8	12,
725	16,0	6,6	41,5	43,5	5,0	10,
735	17,6	6,9	39,2	43,2	5,1	12,

Таблица

Окисление бензола паро-кислородной смесью в реакторе объемом 100 *мл*

Температура реакции, °С	Время реакции, сек.	Молярное соотношение $C_6H_6 : H_2O : O_2$	Общее превращение	Степень превращения бензола в фенол	Выходы, мол. %			
					фенол	окислы углерода	продукты пиролиза	смо
		мол. %						
680	4,4	2 : 16,8 : 1	11,2	5,2	46,5	39,4	5,0	9,
680	4,4	2 : 16,8 : 1	11,6	5,2	44,5	39,6	6,2	9,
665	7,6	2 : 8,4 : 1	7,2	3,6	50,3	34,7	5,8	17,
670	7,6	2 : 8,4 : 1	13,0	6,3	48,0	39,4	5,0	9,
680	7,6	2 : 8,4 : 1	19,4	8,1	42,0	39,6	6,2	9,

Таблица 4

Влияние соотношения компонентов исходной смеси на окисление бензола. Объем реактора 50 *мл*

Температура реакции, °С	Молярное соотношение $C_6H_6 : H_2O : O_2$	Превращение бензола, мол. %	
		фенол	окислы углерода
750	2 : 16,5 : 0,5	3,5	4,0
	2 : 16,5 : 1,0	7,1	9,0
	2 : 16,5 : 2,0	9,2	17,6
775	2 : 16,5 : 0,5	3,7	4,9
	2 : 16,5 : 1,0	6,3	10,3
	2 : 16,5 : 2,0	7,7	20,1

Таблица 5

Влияние содержания водяного пара в исходной смеси на окисление бензола

Молярное соотношение $C_6H_6 : H_2O : O_2$	Общее превращение бензола	Степень превращения бензола в фенол	Выходы, мол. %			
			фенол	окислы углерода	продукты пиролиза	смол
	мол. %					
2 : 6 : 1	14,5	5,9	41,1	31,5	7,8	14,5
2 : 8,4 : 1	12,0	5,1	42,3	36,6	7,5	15,5
2 : 15,4 : 1	4,1	2,0	48,8	30,0	9,0	12,2

указанных условиях увеличение времени реакции от 0,7 до 0,9 сек. иводит к росту степени превращения бензола примерно в два раза (кри- ая 5) с незначительным падением выхода фенола от 45,5 до 40,7% ривая 6). Увеличение времени реакции от 0,9 до 1,1 сек. существенно не азывается ни на степени превращения бензола, ни на выходе фенола. лее продолжительное время реакции (1,4 сек.) приводит к некоторому еличению общей степени превраще- я бензола и снижению выхода фе- ла до 35,8%.

Влияние температуры на выход фе- ла представлено в табл. 2.

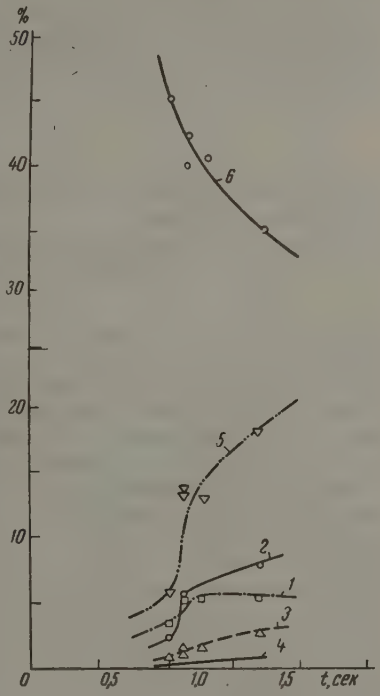
Данные таблицы показывают, что и случае окисления бензола смесью слорода с водяным паром выход фе- ла уменьшается с ростом темпера- ры реакции.

С целью выяснения влияния объ- а реактора и соотношения V/S была оведена серия опытов в кварцевой убке вдвое большего объема, чем в едыдущих сериях опытов (100 *мл* отив 50 *мл*). Данные опытов сведены табл. 3.

Из таблицы следует, что увеличе- ие объема реактора позволяет по- учить те же выходы фенола и степени ревращения бензола при одновремен- ом понижении температуры и увели- ении времени реакции.

Влияние соотношения бензол : кис- ород и парциального давления кис- ерода в исходной смеси реагентов при остоянном количестве водяного пара редставлено в табл. 4. Время реак- ии 1 сек.

Полученные данные показывают, то уменьшение соотношения бен- ол : кислород в реакционной смеси риводит к увеличению процессов олного горения.



Кинетика окисления бензола смесью кислорода с водяным паром. *1*—превращение в фенол; *2* — сжигание; *3*—смола; *4* — пиролиз; 5 — суммарное превращение; 6—выход фенола

Увеличение относительных количеств вводимого в реакцию водяного па- а снижает общее превращение бензола и повышает выход фенола. Резуль- аты соответствующих опытов, проводившихся при 725° в реакторе объ- мом 50 *мл*, представлены в табл. 5.

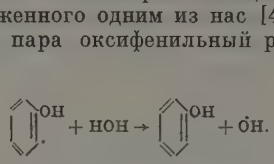
Обсуждение результатов

Введение в исходную реакционную смесь при парофазном термическом кислении бензола больших количеств водяного пара оказывает специ- ическое действие на ход реакции, выражающееся в увеличении содержа- ия в продуктах реакции фенола за счет уменьшения количества конден- ированных соединений (смол). В остальном ход реакции, имеющей епной характер, существенно не меняется, а повышение температуры еакции связано с разбавлением реагентов. Специфическое действие водя- ого пара позволяет на 12—15% увеличить выход фенола как по сравне- ию с достигнутыми нами ранее выходами [2], так и по сравнению с наи- ысшими результатами, изложенными в статьях других авторов [3].

С точки зрения увеличения выходов фенола наиболее выгодно вести он-
ление при наибольших содержаниях водяного пара и отношении бенз
:кислород, однако максимальный предел этих величин ограничен парциа
ным давлением кислорода, так как с понижением относительного сод
жания кислорода в смеси уменьшается степень превращения бензола

Положительное влияние, которое оказывает на выход фенола доб
ка водяного пара, объясняется с точки зрения общего механизма реакц
окисления бензола, предложенного одним из нас [4].

В присутствии водяного пара оксифенильный радикал претерпева
превращение по реакции:



в результате которой цепь продолжается, и оксифенильный радикал р
генерируется в фенол.

Согласно [4], скорость превращения фенола в условиях реакции окі
ления бензола выражается уравнением

$$w_s = w_p + w_0 = k_1 \mathrm{R}\,[\mathrm{C_6H_5OH}],$$

где w_s — суммарная скорость превращения фенола, w_p — скорость обр
зования многоатомных фенолов; w_0 — скорость образования оксидиф
нилов; k — константа; R — концентрация радикалов.

Следовательно, при окислении бензола скорость превращения фено
не зависит непосредственно от концентрации кислорода в системе, а свя
зана с ней только косвенно через общую стационарную концентраци
радикалов, определяющую суммарную скорость процесса. При добав
в реакционную смесь водяного пара положение изменяется. В последне
случае для процесса дальнейшего превращения фенола реакция взаим
действия оксифенильного радикала с водяным паром может быть описан
следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{d\,\mathrm{R_1}}{d\tau} = k_1\,(\mathrm{C_6H_5OH})\,\mathrm{R} - k_2\mathrm{R_1}\,(\mathrm{O_2}) - k_4\mathrm{R_1R} - k_5\mathrm{R_1}\,(\mathrm{H_2O}) = 0;$$

$$\frac{d\,\mathrm{R_2}}{d\tau} = k_2\,\mathrm{R_1O_2} - k_3\mathrm{R_2RH} = 0,$$

где R — суммарная концентрация радикалов в системе; $\mathrm{R_1}$ — концентр
ция радикала $\mathrm{HOC_6H_4}$; $\mathrm{R_2}$ — концентрация радикала $\mathrm{HOC_6H_4O_2}$; τ -
время реакции; k_1; k_2; k_3; k_4 и k_5 — константы соответствующих эл
ментарных реакций (см. [4]).

Из данной системы уравнений выводится следующее выражение дл
суммарной скорости превращения фенола:

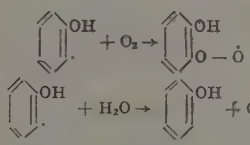
$$w_s = \frac{k_1 R}{k_4\mathrm{R} + k_2\,[\mathrm{O_2^-}] + k_5\,[\mathrm{H_2O}]}\,(\mathrm{C_6H_5OH})\,\{k_2\,[\mathrm{O_2}] + k_4\mathrm{R}\}.$$

Таким образом, при окислении бензола смесью кислорода с водяны
паром и достаточной величине члена k_5 $[\mathrm{H_2O}]$ скорость превращения ф
нола должна увеличиваться с повышением концентрации кислорода
системе, или, что то же, выход фенола при этом должен соответствен
падать. Это действительно имеет место, как показывают данные наши
опытов. Из последнего уравнения также следует, что, так как концентр
ция водяного пара входит в знаменатель в виде слагаемого, повышени
выхода фенола будет заметно лишь при больших концентрациях вод
ного пара и в этом случае будет в прямом отношении к ней, что такж
согласуется с опытом.

Предлагаемый механизм реакции подтверждается взаимодействием во-
ного пара с источником оксифенильных радикалов, каковым является
сидифенил. Так, пары последнего при пропускании вместе с большим
бытком водяного пара через кварцевую трубку при температурах 600—
)° образуют только фенол в количестве 10—12 мол. % и не образуют
хатомных фенолов.

Соотношение выходов фенола при окислении бензола азото-кислород-
й и паро-кислородной смесями также находится в хорошем согласии
предлагаемым механизмом реакции.

Действительно, в этом случае увеличение выхода фенола при введе-
и в реакцию водяного пара является следствием конкуренции двух
акций:



Энергия активации реакции w_1 согласно расчетам одного из нас [4],
ставляет около 10 *ккал/моль*, энергия активации реакции w_2 должна
ть больше разности теплот разрыва связей C — H в феноле и H — O
воде, т. е. порядка 25—30 *ккал/моль*. Предэкспоненциальный множи-
ель в реакции w_1, как реакции присоединения, обычно составляет $10^{-1} \div$
$\div 10^{-4}$, в то время как в реакции w_2, как реакции замещения, $10 \div 10^{-1}$.
аким образом, отношение констант скоростей реакций k_1/k_2 для иссле-
ованных температур порядка 1000° K может быть приближенно при-
ято равным

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{10^{-3}}{10^{-1}} e^{10000 \cdot 30000/2 \cdot 1000} \approx 10^2.$$

Экспериментально выход фенола по данным табл. 1 увеличился от
рибавления водяного пара с 15 до 41%, откуда отношение скоростей
еакций

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{85}{26} \approx 3.$$

Учитывая 10-кратный избыток воды экспериментальное отношение кон-
тант реакции может быть оценено как

$$\frac{k_1}{k_2} \approx 30 \approx 1 \cdot 10^{1,5},$$

то хорошо согласуется с расчетом.

Выводы

1. Изучено термическое окисление бензола смесью кислорода с во-
яным паром.

2. Показано, что водяной пар оказывает специфическое действие на
ечение реакции, заключающееся в увеличении выхода фенола.

3. Предложен механизм действия водяного пара, подтверждаемый
равнением экспериментальных и расчетных значений выходов фенола
ри окислении бензола смесями кислорода с азотом или водяным паром.

Институт органических
полупродуктов и красителей
им. К. Е. Ворошилова

Поступила
25.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Чирков, Докл. АН СССР, 45, 261, 1948.
2. И. И. Иоффе, Я. С. Левин, Е. В. Соколова, И. Г. Крон Н. И. Широкова, Ж. физ. химии, 28, 1386, 1954.
3. W. J. Denton, H. G. Doherty, R. H. Krieble, Industr. and Eng Chem., 42, 777, 1950; K. Sugino, E. Inoue, J. Chem. Soc. Japan, 518, 1950; J. C. Chu, H. C. Ai, D. F. Othmer, Industr. and Engng. Ch 45, 1266, 1953.
4. И. И. Иоффе, Ж. физ. химии, 28, 1555, 1954.

STUDIES IN THE KINETICS AND MECHANISM OF THE VAPOR PHASE OXIDATION OF AROMATIC HYDROCARBONS

VII. THE EFFECT OF WATER VAPOR ON THE THERMAL OXIDATION OF BENZENE BY MOLECULAR OXYGEN

I. I. Ioffe, Ya. S. Levin and *I. G. Kronich* (*Moscow*)

Summary

The thermal oxidation of benzene by a mixture of oxygen and water vapor has be investigated. It has been shown that the latter exerts a specific effect on the course of t reaction, consisting in an increase in yield of phenol. A mechanism has been propos for the action of water vapor which has been confirmed by comparison of the experiment and calculated values for yield of phenol during oxidation of benzene by mixtures oxygen with nitrogen or with water vapor.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIII 1959 № 4

ОДЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕГЕНЕРАЦИИ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА

1. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОКСА В ЧАСТИЦЕ ШАРИКОВОГО АЛЮМОСИЛИКАТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Д. П. Добычин и Ц. М. Клибанова

Выгорание кокса, отлагающегося при крекинге на алюмосиликатных ıтализаторах [1—6] (регенерация), является кинетически сложным про-ессом. Опубликованные сведения о технологии регенерации алюмоси-ıикатных катализаторов [2, 6—8] не позволяют расшифровать кинетику про-есса. В первых работах, посвященных этому вопросу, исследование прово-ılось с большим числом частиц (слоем) катализатора [9]. Течение про-есса в слое, естественно, сопровождалось изменениями как температуры) времени и по объему катализатора, так и концентрации кислорода и родуктов реакции (CO_2, CO, H_2O) вдоль реакционной зоны. Вследствие ого авторы смогли предложить лишь эмпирические уравнения, связы-ающие между собой основные технологические параметры процесса,) не имели возможности установить его кинетические закономерности. азванные осложнения могут быть устранены путем проведения процес-. в модельных условиях с единичным зерном (таблеткой, шариком) ка-ıизатора, так как количества выделяющегося тепла и продуктов реак-ıи, а также потребление кислорода на одном зерне слишком малы, что-ı измеримо изменить температуру и состав газового потока.

Начатое нами в 1947 г., независимо от чьих-либо результатов, изуче-ение кинетики выгорания кокса из алюмосиликатных катализаторов рекинга в модельных условиях было закончено в 1949 г. В те же годы М. Панченковым и Н. В. Голованов [10—12] было проведено иссле-вание кинетики выгорания кокса из алюмосиликатных катализаторов условиях, близких к модельным, что позволило авторам сделать ряд жных выводов о механизме и кинетике процесса. К результатам этих абот мы вернемся при обсуждении его кинетики.

Основным объектом нашего исследования был выбран шариковый ıюмосиликатный катализатор [3, 13], сферическая форма и прозрачность стиц которого позволяют следить в процессе выгорания кокса за про-ижением в глубь шарика границы регенерированного слоя, поскольку коксованная часть шарика остается черной и непрозрачной.

Экспериментальная часть

Методической основой работы служила фотографическая регистрация продви-ения в шарике границы выгоревшей зоны и одновременное определение количества гоpевшего кокса посредством непрерывного взвешивания шарика на крутильных сах (рис. 1).

Свисавший с крутильных весов *A* на нити *18* в реактор *1* закоксованный шарик ката-затора *2* наблюдался визуально и фотографировался через окно *7* в печи реактора *5*. менение веса шарика в процессе выгорания кокса регистрировалось по сдвигу поле зрения измерительного микроскопа (М-2) репера *24*, прикрепленного к нити *18*. но деление шкалы микроскопа (М-2) соответствовало $1 \cdot 10^{-4}$ *г*. Чувствительность сов была около $2 \cdot 10^{-5}$ *г*. При весе шарика около 0,035—0,050 *г* это соответствовало ности взвешивания около 0,05%, что при степени закоксованности 1,5—3% со-

ставляло 1,5—3% от общего содержания кокса. Общее количество выгоревшего к дополнительно контролировалось при помощи измерительного микроскопа (М-1 углу закручивания шлифа *20*, образующемуся при его вращении по окончании р нерации до возвращения репера *24* в начальное положение. Отсчет производилс смещению нитей рамки *25* в поле зрения микроскопа (М-1). Расхождение результ определения общего количества выгоревшего кокса по сдвигу репера и по углу за чивания не превышало $5 \cdot 10^{-5}$ *г*. Температура поддерживалась постоянной в пр лах 1%. Во избежание растрескивания шарика реактор нагревался до температ

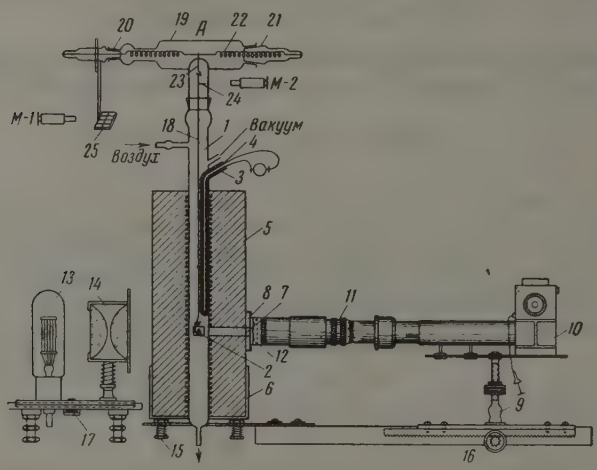


Рис. 1. Схема установки. *1* — корпус реактора (внутренний диаметр 20 *мм*); *2*— де жатель с шариком в лапках. Квадратом показано заднее окошко в печи для освещени шарика; *3* — карман термопары; *4* — хромель-алюмелевая термопара с потенциоме ром ПП-1; *5* — корпус печи; *6* — держатель печи, прикрепленный к подставке; *7* - окно в печи для фотографирования шарика; *8* — наружное слюдяное теплоизоляцио ное окно с оправой. Оптическая схема: *9* — стойка с винтовым регулятором высоты *10* — фотокамера «Спорт»; *11* — телеобъектив «ФЭД»; *12* — насадочная линза «ФЭД-2 *13* — проекционная лампа 300 W (смещена на 90°); *14* — конденсатор на подъемно стойке; *15* — три винта стойки печи реактора, обеспечивающие вертикальную его уст новку и выведение шарика в центр окна *7*; *16* — механизм горизонтального перем щения фотоаппарата; *17* — стойка осветителя (смещена на 90° из-за печи на плоскос чертежа). *А* — крутильные весы: *18* — кварцевая нить толщиной 0,5 *мм* на которой висит держатель *2* с шариком, вес нити с держателем ~0,35 *г*; *19* — ко пус весов; *20* — шлиф для определения угла закручивания (α); *21* — шлиф для введ ния спирали внутрь корпуса *19*. Во время опыта неподвижен. *22* — спираль из моли денового стекла с перемычкой, закрепленная концами в шлифах *20* и *21*. Диамет витков спирали равен 7 *мм*, толщина нити 0,3 *мм*, длина спирали 120*мм*, в натянут состоянии до 160 *мм*; *23* — плечико с крючком, отходящее от перемычки спирали, пе пендикулярно плоскости чертежа (на читателя) в боковой отвод корпуса крутильны весов. С плечика *23* по оси реактора свешивается нить *18* с держателем шарика *2* н конце; *24* — репер из платиновой проволоки диаметр 30 μ для измерения смещени нити *18* с шариком во время опыта. М-2 — измерительный микроскоп МИР-1 (×50 для измерения смещения репера *24*; *25* — рамка с тремя натянутыми через 2 *мм* н тями диаметр. 30 μ и продольной нитью диаметр. 5 μ для измерения угла закручивани спирали (α), повернута на 90°. М-1 — измерительный микроскоп МИР-1 (×18) для и мерения угла закручивания спирали

опыта постепенно в течение 4—5 час. Для предотвращения преждевременного выгор ния кокса и для удаления из шарика остатков углеводородов и воды, в течение раз грева реактор откачивался до 10^{-3} *мм* рт. ст. По достижении требуемой температур отмечалось положение репера *24*, отключался вакуумный насос, и через реактор пр пускался воздух или азотокислородная смесь требуемого состава. Впуск газово потока служил началом опыта. Момент, когда репер *24* переставал смещаться в по зрения микроскопа (М-2), т. е. когда крутильные весы переставали регистрирова изменение веса шарика, и он становился полностью прозрачным, считался концом в

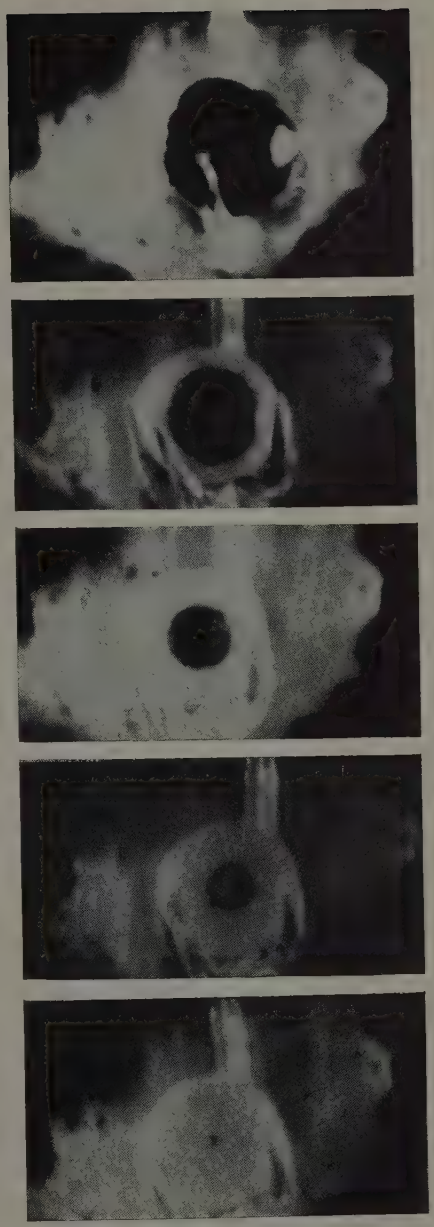


Рис. 2. Фоторегистрация выгорания кокса

ания кокса из шарика. На рис. 2 приведен ряд снимков, иллюстрирующих картину кигания кокса из шарика катализатора. Измерительным микроскопом МИР-12 измеряли на снимках диаметр закоксованной зоны шарика. Искажение его за счет ломления в прозрачной зоне шарика было невелико и, по данным прямых измере-, не превышало 5—8%.

Исследование велось на стандартном мелкопористом шариковом катализаторе, азцы которого были предоставлены нам Э. М. Кагановой и Б. Л. Молдав-м. Диаметр шариков колебался в пределах = 290 — 3,68 *мм*, вес закоксованного ша-ка $q_{зак}$ — 25,4—46,8 *мг*. Вес кокса в шарике колебался от 0,62 до 1,44 *мг*, а степень закок-анности шариков — в пределах от 1,5 до 3%.

В ряде опытов (особенно в тех, которые по-довательно проводились на одних и тех же риках с изученной пористой структурой) ис-льзовались шарики, закоксованные в парах неф-ого сырья в стандартных условиях при помо-модельной методики. Изображенный на рис. рибор помещался в печь *4*. Температура в нем мерялась хромель-алюмелевой термопарой с мощью потенциометра *5* (ПП-1). Во избежа-е растрескивания шариков прибор разогревался степенно в течение 3—4 час. Во время разогре-прибор через кран *1* откачивался и продувал-азотом. По достижении 450° С впуск азота екращался и из бюретки, входившей в при-р через шлиф *2*, начиналась подача керосино-зойлевой фракции артемо-малгобекской нефти д. вес 0,867). Пройдя сквозь слой фарфоровых ариков, игравший роль подогревателя, пары зойля омывали закоксовываемые зерна ката-изатора, помещавшиеся в лапках держателя *3*, выходили из прибора. Продолжительность за-оксовывания при 450° С колебалась от 10 до 60 мин. в зависимости от требуемой степе-и закоксованности, изменявшейся в пределах 1—3 вес. %. Расхождение в количестве евшего кокса в параллельных опытах не превышало 20%.

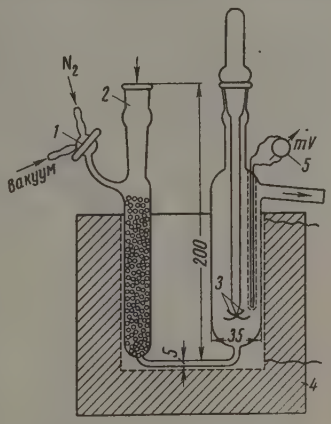


Рис. 3. Прибор для закоксовывания в модельных условиях

Распределение кокса в шарике и характер роцесса регенерации. На рис. 4 представлены типичные инетические кривые выгорания кокса из отдельных шариков алюмоси-ликатного катализатора, полученные по уменьшению веса шарика в про-ессе опыта. На рис. 5 приведены кинетические кривые изменения радиу-а закоксованной зоны шарика, полученные фотографическим путем. опоставление таких кривых позволяло экспериментально определять аспределение кокса в объеме пористой частицы шарикового катализа-ора. Как видно по кривым зависимости количества кокса от радиуса арика (рис. 6), у большинства изученных шариков около 60% всего тложившегося кокса находится на внешней поверхности шарика. Этот езультат в свое время явился первым прямым экспериментальным осно-анием для разделения кокса, отложившегося при крекинге на алюмоси-ликатном катализаторе, на поверхностный и внутренний. Такая точка рения получила признание и распространение [13].

Дифференцируя кривые зависимости количества кокса от объема за-оксованной зоны (рис. 7), мы определили объемную концентрацию кок-а (*мг/мм*³) в пористой толще шарика как функцию его радиуса (рис. 8). казалось, что в тонком наружном слое шарика толщиной менее 0,2 *мм* роисходит резкое падение концентрации отложившегося при крекинге окса (рис. 9). Достигнув по мере удаления от поверхности некоторой ебольшой величины, объемная концентрация кокса остается постоянной плоть до глубины шарика порядка 1—1,5 *мм*. Далее, в центре шарика онцентрация кокса приближается к нулю. Возможно, что близость к улю содержания кокса в центре шарика является кажущейся, так как ти экспериментальные точки получались в условиях завершения реге-ерации, т. е. приближения к нулю количества остававшегося в шарике окса и потому были менее точны. Сказанное, разумеется, не относится

к широкой площадке малых и, приблизительно, постоянных объемн концентраций кокса в основной доле объема шарика. Величина эт постоянной концентрации растет с увеличением общего содержания кок

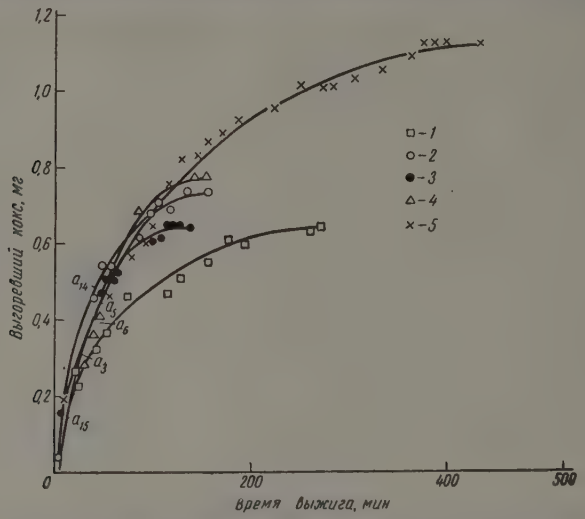


Рис. 4. Кинетические кривые выгорания кокса при 600°С в токе воздуха со скоростью: *1*—4 *л/час* (оп. 15); *2*—8 *л/час* (оп. 14); *3*—17 *л/час* (оп. 6); *4*—25 *л/час* (оп. 3); *5*—39 *л/час* (оп. 5)

в шарике (рис. 10). При этом для изученных шариков при росте общей закоксованности эта концентрация кокса внутри шарика растет быстрее чем общее количество отложившегося кокса, т. е. при увеличении степени закоксованности растет доля внутреннего кокса. Это наблюдение является важным для понимания причин и источников накопления внут-

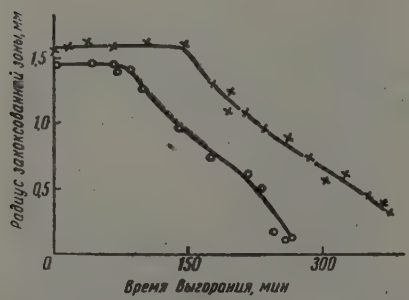


Рис. 5. Зависимость радиуса закоксованной зоны шарикового катализатора от длительности выгорания

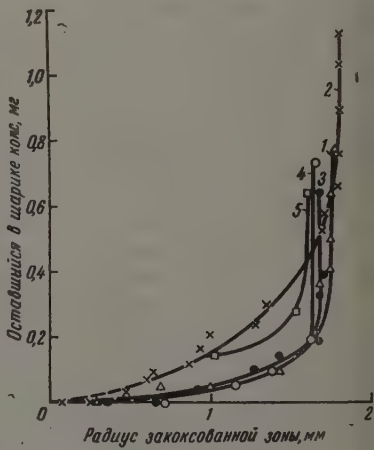


Рис. 6. Распределение кокса по радиу су шарикового катализатора. *1*—оп. 3 *2*—оп. 6; *3*—оп. 6; *4*—оп. 14; *5*—оп. 1

реннего («глубинного») кокса, выжигание которого особенно трудно и тре бует увеличения длительности (или интенсивности) регенерации. Сопо ставляя полученные данные с результатами изучения связи каталитиче

ой активности и пористой структуры алюмосиликатных катализаторов, ы приходим к выводу, что на легко доступной внешней поверхности арика идет отложение кокса из менее стойких и более высокомолекулярных углеводородов, а в пористой толще — из более устойчивых низкомолекулярных углеводородов, бензиновой и газовой фракции, легче роникающих в глубь шарика вследствие эффекта каталитической ультрапористости [14].

Из наших наблюдений следует также, что процесс регенерации должен елиться на два периода: горение наружного слоя кокса и выгорание окса, отложившегося внутри шарика (в его порах). Кинетические криые (рис. 4) подтверждают этот вывод. Короткими штрихами *a* на них

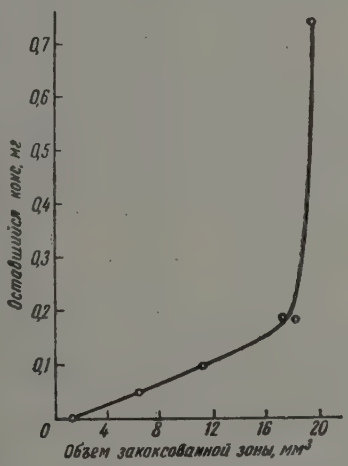


Рис. 7. Распределение кокса по объему шарикового катализатора

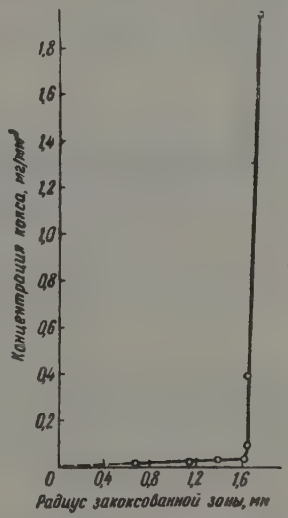


Рис. 8. Зависимость объемной концентрации кокса в шариковом катализаторе от радиуса закоксованной зоны

тсечено количество поверхностного кокса. Начальные участки этих кривых, соответствующие горению наружного кокса, близко примыкают руг к другу и иногда совпадают между собой при всех исследованных коростях воздушного потока, что свидетельствует о близости величины корости горения в разных опытах между собой. Затем скорость процесса адает и кинетические кривые разных опытов расходятся. Четкость границы выгорающего слоя (рис. 2) является дополнительным экспериментальным доказательством послойного характера процесса выгорания кокса из гранулы мелкопористого шарикового катализатора.

Из сказанного следует необходимость рассмотрения кинетики каждого из этих этапов в отдельности. Здесь же мы ограничимся качественным доказательством того, что выгорание внутреннего кокса происходит о внутренней диффузионной области, существенно дополняющим упоминавшийся выше факт резкости границы закоксованной зоны. На рис. 11 зображена зависимость количества выгоревшего внутреннего кокса от еличины квадратного корня из времени его выгорания, считая с момента ерехода процесса с поверхности шарика в его объем. Этот момент устанавливался как путем визуального наблюдения за шариком и фоторегистрации, так и при помощи кинетических кривых. Линейная связь между сими величинами убедительно свидетельствует о диффузионном характере процесса выгорания внутреннего кокса из шарикового катализатора.

Отклонение прямой рис. 11 от начала координат в начальный моме времени вызывается тем, что горение наружного и внутреннего ко фактически не разделены полностью друг от друга и плавно переход один в другой.

Для кинетического анализа процесса необходимо знать истинную те пературу зоны реакции (шарика). Величина разности температур газово потока и шарика зависит от скорости процесса и его теплового эффек (т. е. от скорости выделения те ла) и от величины коэффицие та теплоотдачи, теплопрово ности гранулы и глубины в горевшего слоя [15]. Поскол ку наблюдаемое в опытах вр мя процесса существенно пр вышает время прогрева шарик разность температур шарика потока не должна была бы значительной. С целью эксп риментальной проверки это предположения, после вычисл ния возможной теплоотдачи проволоке от шарика был пров ден ряд опытов по измерени разности температур потока шарика в процессе выжигани из него кокса. Измерения прои водились при помощи дифференциальной термопары из платиновой платинородиевой проволок диаметром 50 μ. Высверленное в шарике отве стие, в которое вставлялась термопара, замазывалось замазкой из жи кого стекла с тальком, что предохраняло шарик от выгорания коко

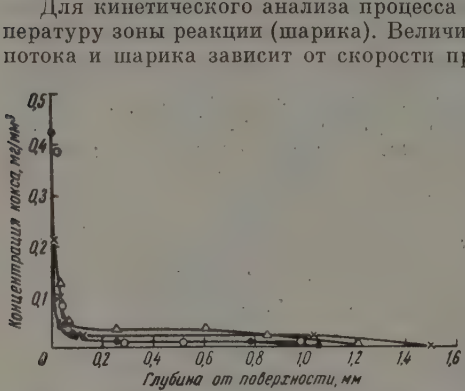


Рис. 9. Зависимость концентрации кокса в шариковом катализаторе от расстояния от поверхности в глубь частицы; точки показывают различные опыты: ● — оп. 6; ○ — оп. 14; × — оп. 5; △ — оп. 9

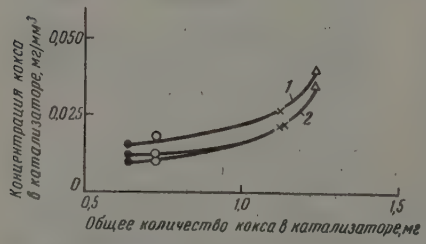


Рис. 10. Зависимость концентрации кокса в шариковом катализаторе от степени закоксованности для разных расстояний от поверхности (толщины выгоревшего слоя) $\Delta = r_ш - r_к$: 1—Δ = 0,1; 2—Δ = 0,2 и 0,3 мм

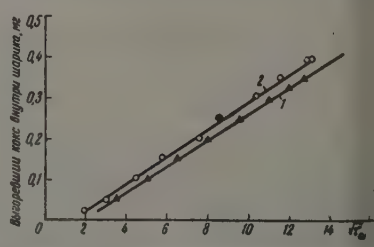


Рис. 11. Зависимость количества выгоревшего внутреннего кокса от квадратного корня из времени его выгорания

изнутри. Термопара выводилась из реактора сквозь пробку шлифа присоединялась к потенциометру ПП-1. Градуировочные кривые обои спаев были одинаковы. Второй спай термопары находился непосредстве но рядом с шариком, и мы имели возможность одновременно и независи мо измерять температуру потока, шарика и разность между ними.

Как видно по данным таблицы, разогрев шарика весьма незначит лен даже при регенерации в кислороде. Температура шарика практич ски равна температуре омывающего его газового потока. Различие межд ними не превышает 2,5—5° С. С этими данными согласуются и результа

Состав газового потока	Температура потока, °С	Скорость газового потока		Диаметр шарика d, см	$w \cdot 10^6$, г/см²·сек	$\Delta T°$
		v, л/час	l, см/сек.			
Воздух	600	8	2,8	0,341	0,75	<2,5
»	600	25	9,2	0,334	0,75	<2,5
»	558	25	8,8	0,337	$0,26_4$	<2,5
Кислород	558	8	2,8	0,363	$0,54_1$	≃5,0
»	558	25	8,8	0,361	$0,54_1$	≃5,0
»	500	25	8,3	0,345	$0,36_7$	<2,5

w — скорость горения поверхностного слоя кокса г/см²сек, $\Delta T°$ — максимальное значение разности температур шарика и газового потока, наблюдавшееся в данном ыте.

ы расчетов, согласно которым разность температур шарика и потока е должна превышать 6,5° С. Близкое совпадение результатов расчета прямых измерений позволяет сделать вывод, что даже при самых больших аблюдавшихся нами в опытах скоростях выгорания кокса температура арика алюмосиликатного катализатора не отличается заметно (боль- е, чем на 5—10°) от температуры окружающего газового потока.

Выводы

1. Разработана модельная методика экспериментирования с единич- ым зерном закоксованного шарикового катализатора, основанная на звешивании и фотографировании шарика в процессе выгорания из него окса.

2. Показано, что на наружной поверхности частицы мелкопористого арикового катализатора находится около 50% и более от всего количе- тва кокса, отложившегося на ней при крекинге, а остальная часть отла- ается в порах внутри частицы.

3. Показано, что процесс выгорания кокса из частицы мелкопористо- о шарикового катализатора разделяется на два периода: выгорание кок- а на наружной поверхности шарика, и выгорание кокса внутри шарика.

4. Качественно показано, что выгорание внутреннего кокса проте- ает во внутренней диффузионной области.

5. Объемная концентрация кокса в шарике при переходе от его по- ерхности внутрь частицы резко падает на протяжении около 0,2 *мм* затем остается постоянной.

6. По мере увеличения общей степени закоксованности, доля внутрен- его кокса растет.

7. Сделан вывод, что сравнительно легко образующие кокс более тя- келые углеводороды успевают превращаться на поверхностном слое ча- тицы катализатора, а в глубине ее кокс отлагается в результате относи ельно более медленного распада углеводородов меньшего молекуляр- ого веса.

8. Показано, что температура внутри шарика алюмосиликатного ка- ализатора в процессе выжигания из него кокса практически не отлича- тся от температуры омывающего его газового потока.

Ленинградский
научно-исследовательский институт
по переработке нефти и получению
искусственного жидкого топлива

Поступила
6.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. E. J. Houdry, W. F. Burt, A. E. Pew, W. A. Peters. Petr Refiner, 17, 133, 1938.
2. T. P. Simpson, L. P. Evans, C. V. Hornberg, J. W. Payn Petrol. Refiner, 21, 401, 1942.
3. R. W. Porter, Chem. Met. Engng. 53, 94, 1946.
4. А. В. Фрост, Докл. АН СССР, 37, 255, 1942.
5. В. М. Грязнов, В. В. Коробов, А. В. Фрост, Докл. АН СС 48, 360, 1945.
6. Б. И. Бондаренко, Америк. техника и промышленность, 22, № 4, 41, 19
7. R. H. Newton, H. G. Shimp, Chem. Engng. Progr., 41, 197, 1945.
8. J. W. Newton, G. S. Dunham, T. P. Simpson, Chem. Engng. Prog 41, № 2, 215, 1945.
9. W. A. Hagerbaumer, Russell-Lee — Petrol Refiner 26, 6, 551, 1947.
10. Г. М. Панченков, Н. В. Голованов, Изв. АН СССР, № 10, 15 1951.
11. Г. М. Панченков, Н. В. Голованов, Изв. АН СССР, № 3, 384, 19
12. Г. М. Панченков, Н. В. Голованов, Изв. АН СССР, № 7, 10 1952.
13. А. В. Агафонов, Алюмосиликатные катализаторы, Гостоптехиздат, М.— 1952.
14. Д. П. Добычин, Т. Ф. Целлинская, Ж. прикл. химии, 32, 4 1959.
15. В. И. Блинов, Докл. АН СССР, 52, 689, 1946.

MODEL STUDIES ON THE REGENERATION OF ALUMINOSILICATE CRACKING CATALYSTS

I. INVESTIGATION PROCEDURE AND THE DISTRIBUTION OF CARBONE IN THE PARTICL OF A SPHERICAL ALUMINOSILICATE CATALYST

D. P. Dobychin and ***Ts. M. Klibanova*** *(Leningrad)*

Summary

It has been shown with the aid of experiments on models that about 50% and mo coke is deposited on the surface of a spherical aluminosilicate catalyst, the rest bei rather uniformly distributed in the pores. In conformity with that the burning out of t carbon is divided into two consecutive periods.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 4

О ЯВЛЕНИИ КРИТИЧЕСКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ $Cu(C_{17}H_{35}COO)_2$ В РЕАКЦИИ КАТАЛИЗИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ *н*-ДЕКАНА

Д. Г. Кнорре, Л. Г. Чучукина и Н. М. Эмануэль

Наиболее характерной чертой цепных разветвленных реакций является наличие в таких процессах критических явлений, т. е. чрезвычайно резких изменений скорости реакции при незначительном изменении одного из параметров, характеризующих условия протекания процесса (давление, температура, концентрации реагентов).

Из теории цепных разветвленных реакций, развитой Н. Н. Семеновым [1], следует, что аналогичные явления должны наблюдаться также в реакциях с вырожденными разветвлениями. Однако до настоящего времени известно небольшое число реакций медленного окисления с наличием критических явлений. Так, в случае окисления этана [2] при сравнительно низких начальных давлениях p_0 (около 100 *мм* рт. ст.) в узких сосудах (диаметром d 3—5 *мм*) и температуре порядка 700° К. Садовников наблюдал, что относительная глубина реакции (отношение максимального прироста давления $\Delta p_{макс}$ к p_0) претерпевает резкий скачок при некоторых значениях p_0, d и T, названных им критическими. Параллельно с резким изменением $\Delta p_{макс}/p_0$ происходит столь же резкое изменение характера кинетических кривых (появляется четко выраженное автоускорение реакции), глубины окисления и соотношения между конечными продуктами реакции.

Аналогичные критические условия наблюдали Спенс [3] на примере окисления ацетилена и П. С. Шантарович [4] на примере окисления арсина.

В настоящей работе мы рассмотрим новый пример критического явления в реакциях с вырожденными разветвлениями в жидкой фазе, обнаруженный нами в ходе изучения окисления *н*-декана в присутствии стеарата меди. При изучении этой реакции мы столкнулись с фактом практически полной остановки реакции при некоторой «критической» концентрации $Cu(C_{17}H_{35}COO)_2$. При концентрации $Cu(H_{17}H_{35}COO)_2$, меньше критической, развивается автоускоренная реакция, имеющая небольшой период индукции (несколько минут). Выше этой критической концентрации реакция не начинается даже по прошествии 15 час.

Экспериментальная часть

Методика. *н*-Декан получался электролизом 30%-ного водного раствора капроновокислого калия [5].

Стеарат меди приготовлялся следующим образом: эквивалентные количества стеарата натрия и $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в виде водных растворов прибавлялись по каплям в дистиллированную воду с температурой 60—70° С при перемешивании. Выпавший осадок стеарата фильтровался на холоду, промывался горячей водой и сушился над хлористым кальцием в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса.

Окисление проводилось в окислительной ячейке [5], помещенной в термостат при барботировании через слой декана кислорода со скоростью 1,6 *л/час*. В каждом опыте брали 15 *мл н*-декана. Стеарат растворялся в декане в атмосфере азота, очищенного от следов кислорода, при температуре опыта. (При комнатной температуре стеарат меди в декане нерастворим.) За начало реакции считался момент пуска кислорода в сосуд,

нагретый до температуры опыта. Концентрация соли варьировалась в предел 0,03—0,10 мол. %.

По ходу окисления анализировались перекиси, карбонильные соединения, кис ты и медь.

Кислоты определялись титрованием в 0,1 *N* растворе спиртовой щелочи, кар нильные соединения — колориметрированием щелочного раствора 2,4- динитрофен гидразонов [6]. Перекиси и медь определялись йодометрически. Для того чтобы м не мешала определению перекисей, проба окисленного декана охлаждалась до к натной температуры и отфильтровывалась от выпавшего осадка соли меди. Дитизо вый метод анализа [7] показал, что в фильтрате остается при этом от 0 до $5 \cdot 10^{-5}$ м лей меди на 1 *мл* декана. Такое количество меди находится за пределом чувствите ности йодометрического метода (10^{-4} ммолей) и, следовательно, не мешает определен перекисей.

Йодометрически медь определялась только во время периода индукции реакци когда перекиси отсутствуют. При этом определение металла проводилось д мя параллельными способами, первый из которых давал количество двухвале ной меди, присутствующей в окисляющейся системе, второй — общее количес меди.

Первый способ состоял в том, что 1 *мл* пробы, содержащей около 0,5 *мг* меди, р творялся в 3 *мл* смеси $Cu_3COOH—CHCl_3$ (1 : 1) в среде углекислого газа и после пр бавления 5 *мл* насыщенного раствора йодистого калия в метиловом спирте (0,6 *г* K сразу проводилось титрование 0,005 *N* раствором $Na_2S_2O_3$. По второму способу п температуре водяной бани на воздухе медь переводилась из органической среды в во ную среду 0,4 *N* H_2SO_4. При этом Cu^+ окислялась до Cu^{2+}. После охлаждения раство и добавления 0,6 *г* KJ проводилось титрование.

Результаты эксперимента. Двойственная фу кция стеарата меди в реакции окисления *н*-де кана. Рассматривая влияние стеарата меди на реакцию окисления

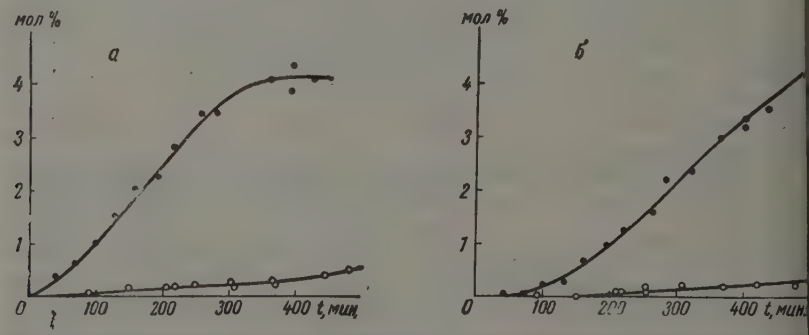


Рис. 1. Кинетические кривые накопления: *а* — карбонильных соединений; *б* — кисл при окислении *н*-декана при 125°C; ● — в присутствии 0,03 мол. % $Cu(C_{17}H_{35}COO$ ⊙ — без добавки катализатора

декана, нужно прежде всего отметить катализирующее действие соли концентрациях до 0,06 мол.%. Нами было обнаружено, что даже след меди (10^{-5} мол.%) ускоряют реакцию. Рис. 1 иллюстрирует действи 0,030 мол.% $Cu(C_{17}H_{35}COO)_2$. При этой концентрации стеарат меди т же, как и стеараты других металлов переменной валентности [5], знач тельно увеличивает скорость накопления стабильных продуктов окисл ния. При этом максимальная концентрация перекисей так же, как и случае стеаратов марганца и кобальта, гораздо меньше, чем при окисл нии *н*-декана без добавки соли. Как показывает рис. 2, эта концентрац тем меньше, чем больше концентрация $Cu(C_{17}H_{35}COO)_2$.

Окисление в присутствии $Cu(C_{17}H_{35}COO)_2$ обладает некоторым пери дом индукции. Несмотря на то, что во время периода индукции мы обнаруживаем продуктов окисления, в окисляющейся системе происх дит валентное превращение меди. В то время как общее количество мед

тается постоянным, количество двухвалентной меди уменьшается имерно на 20—30%. Данные одного из опытов приведены в таб-це.

Очевидно, что изменение валентного состояния меди происходит в ре-льтате взаимодействия стеарата меди с промежуточными продуктами исления *н*-декана (например, гидроперекисями). Это обеспечивает до-лнительное, по сравнению с некатализированным процессом, появле-е свободных радикалов, через которые протекает радикально-цепное

Изменение количества двухвалентной меди в периоде индукции реакции окисления *н*-декана с добавкой 0,1 мол. % $Cu(C_{17}H_{35}COO)_2$, t° 140°

Время от начала опыта, мин.	Количество Cu^{2+}	Общее количество меди	Количество перекисей
	в *мл* 0,005 *N* $Na_2S_2O_3$		
0	1,10	1,17	
59	1,01	1,16	
123	0,91	1,12	0,00

кисление углеводородов, чем и объясняется катализирующая функция теарата меди. С момента развития автоускоренного процесса, т. е. вы-ода реакции из периода индукции, в системе появляется осадок соли еталла. В результате выпадения этого осадка окисляющийся декан тановится прозрачным и бесцветным.

Исследование кинетики окисления *н*-декана по накоплению переки-ей и карбонильных соединений при разных концентрациях $Cu(C_{17}H_{35}COO)_2$ оказало, что период индукции акопления перекисей и карбо-ильных соединений растет с рос-ом концентрации вводимого в ре-кцию стеарата меди (рис. 3). Уве-ичение периода индукции реак-ции при увеличении концентра-ции $Cu(C_{17}H_{35}COO)_2$ указывает на торую функцию стеарата меди — нгибирующую. Ингибирующая функция, по-видимому, связана обрывом цепей на молекулах теарата меди.

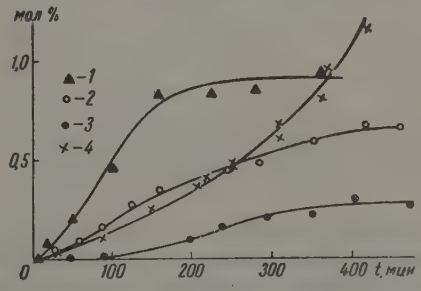


Рис. 2. Кинетические кривые накопления перекисей при окислении *н*-декана с добавкой: *1*—0,01; *2*—0,05; *3*—0,10 мол. % $Cu(C_{17}H_{35}COO)_2$; *4* — без добавки катализатора

Явление критической концентрации стеарата меди. С увеличением концентрации стеарата меди до 0,60 мол. % наблюдается постепенный рост величины периода индукции от 2 до 30 мин. При дальнейшем увеличении концентрации стеарата на 0,005 мол. % период индукции резко возрастает и становится весьма боль-шим, во всяком случае, бóльшим 15 час.

Таким образом, концентрация 0,065 мол. % является критической кон-центрацией, вблизи которой происходит также изменение скорости окис-ления.

Зависимость величины периода индукции от концентрации $Cu(C_{17}H_{35}$-$COO)_2$ для одной из проведенных серий опытов представлена на рис. 4.

Таким образом, явление критической концентрации добавки стеарата меди выступает вполне отчетливо.

Обсуждение результатов

При изучении реакции окисления *н*-декана в присутствии стеара меди мы обнаружили два явления. Во-первых, наличие у стеарата ме двух функций в этой реакции: инициирующей и ингибирующей. Во-вт рых, существование критической концентрации $Cu(C_{17}H_{35}COO)_2$.

Наличие двух функций у солей меди обнаружено также в работе Ке на с сотрудниками [8] в случае окисления олефинов с добавкой $Cu(C_7H$ $COO)_2$. После отчетливо выраженного периода индукции наблюдает значительное ускорение процесса сравнительно с опытом без добавк

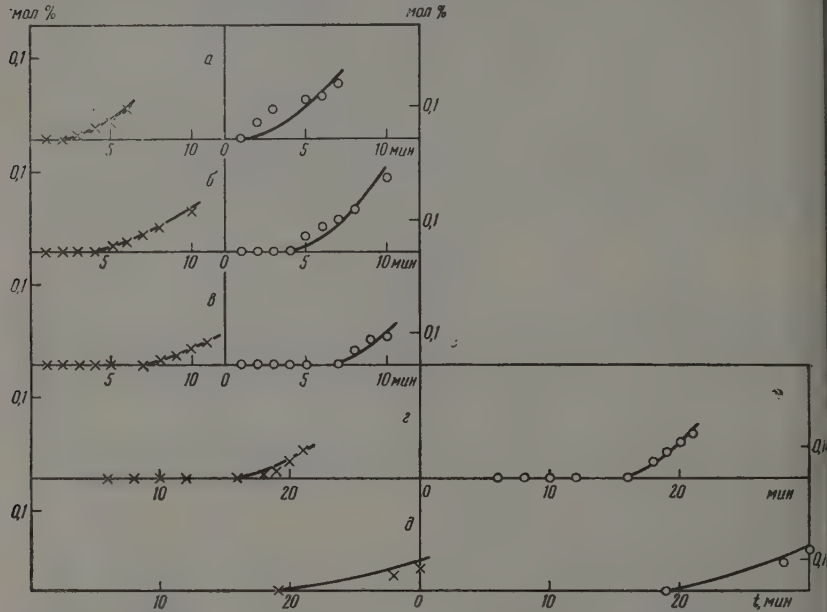


Рис. 3. Кинетические кривые накопления: × — перекисей и ○ — карбонильных соеди нений в реакции окисления *н*-декана при разных концентрациях $Cu(C_{17}H_{35}COO$ и 140° С: *а* — 0,030; *б*—0,040; *в* — 0,045; *г* — 0,050; *д* — 0,055 мол.%

Подобная двойственная роль стеарата кобальта в реакции жидкофазног окисления циклогексана отмечена Е. Г. Денисовым [9].

Существование критической концентрации стеарата меди в реакци окисления *н*-декана может быть объяснено, исходя из современных пред ставлений о радикально-цепном механизме окисления углеводородов, по лагая, что обрыв цепей происходит на молекулах $Cu(C_{17}H_{35}COO)_2$, а раз ветвление по реакции $Cu(C_{17}H_{35}COO)_2$ с гидроперекисью. Следователь но, мы будем исходить из схемы

$$RH \rightarrow R \ (0) \text{ зарождение цепи;}$$

$$\left.\begin{aligned} R + C_2 &\xrightarrow{k_1} RO_2 \ (1) \\ RO_2 + RH &\xrightarrow{k_2} RO_2H + R \ (2) \end{aligned}\right\}$$

$$M + RO_2H \xrightarrow{k_3} RO_2 \ (3) \text{ — разветвление цепи;}$$

$$M + RO_2 \xrightarrow{k_4} (4) \text{ — обрыв}$$

где RH — молекула углеводорода, M — молекула $Cu(C_{17}H_{35}COO)_2$, а k_1, k_2, k_3, k_4 — константы скорости элементарных актов.

Если принять постоянными концентрации углеводорода и стеарат меди (последнее не совсем точно, так как в периоде индукции заметна

сть исходной соли восстанавливается) и считать квазистационарной концентрацию радикалов R, то схема приводит к системе двух линейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами для концентраций $[RO_2]$ и $[RO_2H]$.

$$\frac{d[RO_2]}{dt} = w_0 + k_3[M][RO_2H] - k_4[M][RO_2];$$

$$\frac{d[RO_2H]}{dt} = k_2[RO_2][RH] - k_3[M][RO_2H].$$

Решение этой системы можно представить в виде:

$$[RO_2] = A + C_1e^{\varphi_1 t} + C_2e^{\varphi_2 t};$$

$$[RO_2H] = B + C_1'e^{\varphi_1 t} + C_2'e^{\varphi_2 t}$$

(A, B, C_1, C_2, C_1', C_2' — постоянные, t — время).

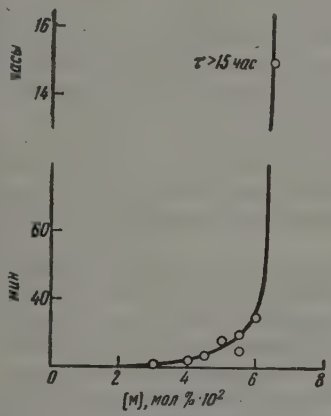


Рис. 4. Зависимость периода индукции реакции окисления *н*-декана от концентрации $Cu(C_{17}H_{35}COO)_2$ при температуре 140°C

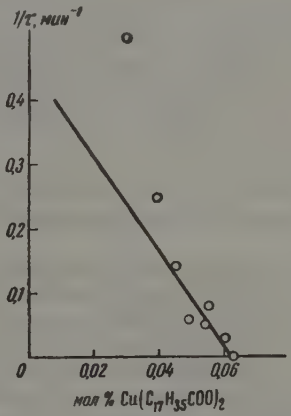


Рис. 5. Зависимость величины $1/\tau$ (τ — период индукции) от концентрации стеарата меди при окислении *н*-декана при 140° C

Величины φ_1 и φ_2 находятся как корни характеристического уравнения этой системы

$$\begin{vmatrix} -k_4[M] - \varphi & k_3[M] \\ k_2[RH] & -k_3[M] - \varphi \end{vmatrix} = 0$$

случай, когда оба корня характеристического уравнения отрицательны, отвечает медленному стационарному развитию процесса. Случай, когда один из корней положителен, отвечает автоускоренному процессу.

Корни характеристического уравнения этой системы равны

$$\varphi_{1,2} = -\frac{(k_3 + k_4)[M]}{2} \pm \sqrt{\frac{(k_3 + k_4)^2[M]^2}{4} + k_2k_3[RH][M] - k_3k_4M^2}.$$

Из этого выражения следует, что при $[M] > k_2[RH]/k_4$ оба корня будут отрицательны, и мы будем иметь дело со стационарным, крайне медленным процессом. Если $[M] < k_2[RH]/k_4$, то разовьется нестационарный автоускоренный процесс. Таким образом, действительно должна существовать критическая концентрация стеарата меди, отвечающая переходу от быстрого автоускоренного процесса с периодом индукции к медленному окислению.

Величина критической концентрации равна $[M] = k_2[RH]/k_4$.

Исследуем теперь интересующую нас зависимость φ, величина которого обратно пропорциональна периоду индукции τ, от концентрации стеара-

та [M]. Берем случай автоускоренного процесса

$$\frac{1}{\tau} \approx \varphi = \sqrt{\frac{(k_3+k_4)^2[M]^2}{4} + k_2k_3[RH][M] - k_3k_4[M]^2} - \frac{(k_3+k_4)[M]}{2} =$$

$$= \frac{(k_3+k_4)[M]}{2}\left\{\sqrt{1+\frac{\{k_2k_3[RH][M]-k_3k_4[M]^2\}4}{(k_3+k_4)^2[M]^2}}-1\right\}.$$

Выражение $\frac{(k_2k_3[RH][M]-k_3k_4[M]^2)4}{(k_3+k_4)^2[M]^2}$ при концентрациях стеарата м ди, близких к критической величине, мало, и подкоренное выражение мож разложить в ряд. Взяв два первых члена разложения, получим, что

$$\varphi \approx \frac{k_2k_3}{k_3+k_4}[RH] - \frac{k_3k_4}{k_3+k_4}[M],$$

т. е. что зависимость φ от [M] выражается прямой.

На рис. 5 представлена опытная зависимость $1/\tau$ от [M]. Как вид из рисунка, при концентрациях стеарата меди, не сильно отличающих от критической, точки удовлетворительно ложатся на прямую лини т. е. φ действительно пропорционально [M].

Выводы

1. Воздействие стеарата двухвалентной меди на реакцию окислен *н*-декана является результатом ее инициирующей и ингибирующей фун ций.

2. С ростом концентрации соли от 0 до 0,060 мол. % период индукц реакции, характеризующий ингибирующую функцию стеарата, возраста постепенно и измеряется минутами. При дальнейшем незначительном ув личении концентрации $Cu(C_{17}H_{35}COO)_2$ происходит практически полн остановка реакции, и величина периода индукции достигает многих ч сов, т. е. наблюдается «критическая» концентрация стеарата.

3. Явление критической концентрации стеарата меди находит объя нение в рамках цепной схемы окисления углеводородов в предполож нии разветвления и обрыва цепей на молекулах $Cu(C_{17}H_{35}COO)_2$.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
28.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, ОНТИ, Москва, 1936.
2. П. Садовников, Ж. физ. химии, 9, 275, 1937.
3. Spence, J. Chem. Soc. London, 668, 1932.
4. П. С. Шанторович, Ж. физ. химии, **10**, 700, 1937.
5. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Ж. физ. хим **29**, 710, 1955.
6. G. R. Lappin, L. C. Clark, Analyt. Chem., **23**, 541, 1951.
7. Е. Б. Сендел, Калориметрическое определение следов металлов, ГХИ, 19
8. W. Kern, H. Willersinn, Angew. Chemie, **67**, 573, 1955.
9. Е. Т. Денисов, Кандидатская диссертация, МГУ, 1956.

ON THE CRITICAL CONCENTRATION PHENOMENON OF $Cu(C_{17}H_{35}COO)_2$ IN THE CATALYTIC OXIDATION OF *n*-DECANE

D. G. Knorre, L. G. Chuchukina and ***N. M. Emanuel***, *(Moscow)*

Summary

Bivalent copper stearate has an accelerating effect on the liquid phase oxidati of *n*-decane. However, with increase in the stearate concentration the induction period the reaction also increases. At a certain concentration of copper stearate a sharp increa in the induction period is observed so that the reaction practically comes to a standst (critical concentration effect). The existence of a concentration limit is explained on t basis of the radical-chain mechanism of hydrocarbon oxidation.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 4

О ТАУТОМЕРИИ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

VIII. ИНФРАКРАСНЫЕ И УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ ОКСИАКРИДИНОВ И ДИОКСИБИАКРИДИЛОВ

А. И. Гуревич и Ю. Н. Шейнкер

В предыдущих работах [1—4] было рассмотрено строение ряда окси-роизводных различных N-содержащих гетероциклов. Было показано, о все изученные моно-оксипроизводные (ряда пиридина, хинолина, пи-ıдазина, хиноксалина, фталазина, тиазола, тиадиазола, триазола и др.) ак в кристаллическом состоянии, так и в растворах полностью (или прак-ıически полностью) существуют в оксо- а не в окси-форме.

Отмеченная Олбертом и Шортом [5] таутомерия 1- и 3-оксиакридинов редставляет, таким образом, исключение. Однако в этой работе не было оказано с определенностью, какого рода таутомерия имеет место в этом ıучае — окси-оксо-таутомерия или таутомерия с участием окси- и цвит-ер-ионной форм.

В отношении строения акридона-9 Олбертом и Шортом была выска-ана неверная точка зрения. Показав, что в полярных средах акридон-9 уществует только в одной из двух возможных таутомерных форм, они риписали этой форме строение 9-оксиакридина. Это представление было провергнуто работами Ачесона и сотрудников [6, 7]. Однако, хотя было становлено, что акридон-9 в кристаллическом состоянии [1, 7] и в поляр-ых средах [6, 7] имеет оксо-строение, нельзя было заранее отвергнуть озможность появления некоторого количества окси-формы в малополяр-ых, енолизирующих средах. В связи со всем этим более подробное изуче-ие таутомерии оксиакридинов представляло большой интерес.

Таутомерия у синтезированных нами [8] диоксибиакридилов до сих ор вообще не была изучена. Для изучения нами были исполь-ованы инфракрасные спектры поглощения веществ в кристалличе-ком состоянии и ультрафиолетовые и видимые спектры поглощения в растворах с растворителями разной степени полярности.

Экспериментальная часть

Инфракрасные спектры поглощения были получены на регистрирующем спектро-етре ИКС-11 с использованием призмы NaCl в области от 2,5 до 14 μ. Вещества в кри-таллическом состоянии снимались в виде паст (суспензий) с вазелиновым маслом. Уль-рафиолетовые и видимые спектры поглощения были получены на спектрофотометре ФФ-4. Синтез всех изомерных окси- и метоксиакридинов, а также диокси- и диметокси-иакридилов изложен в другой нашей работе [8].

Вещества перед исследованием подвергались тщательной очистке путем перекри-таллизации или возгонки в вакууме. Диоксибиакридилы из-за низкой растворимости, чень высокой температуры плавления и низкой летучести не могли быть очищены бычными методами. Достаточная степень чистоты веществ была достигнута очисткой х бромгидратов и натриевых солей.

Полученные результаты приведены в таблицах и на рисунках.

Обсуждение результатов

При рассмотрении инфракрасных спектров оксиакридинов и диокси-биакридилов обнаруживается, что в спектрах всех соединений (кроме акридона-9) отсутствуют карбонильные полосы. Имеющиеся в спектрах окси-производных полосы поглощения в области 6,1—6,2 (1640—1620 $см^{-1}$)

Таблица 1

Полосы в инфракрасных спектрах окси- и метоксиакридинов и диокси- и диметоксибиакридилов

Соединение	Важнейшие полосы ($см^{-1}$)																		
1-Оксиакридин	—	—	—	—	—	2697	2547	—	1608	1562	1456	—	1392	—	—	1316	1263	1225	1183
1-Метоксиакридин	—	—	—	2915	2880	—	—	—	1619	1560	1472	—	1374	—	—	1316	1265	1233	1183
2-Оксиакридин	—	—	—	—	2854	—	2595	—	1625	1572	1468	1419	—	—	—	1306	1253	1218	1174
2-Метоксиакридин	—	—	—	2930	—	—	—	—	1625	1577	1472	1431	1403	—	—	1312	1268	1216	1187
3-Оксиакридин	—	—	—	—	—	2720	2600	—	1613	—	1463	1423	—	—	—	1316	1268	1214	1178
3-Метоксиакридин	—	—	—	2930	—	—	—	—	1613	—	1490	1439	1407	—	—	1303	1273	1214	1176
4-Оксиакридин	3360	—	3067	—	—	—	—	—	—	1528	1476	1451	1400	1371	—	1323	1283	1228	1212
4-Метоксиакридин	—	—	—	2940	—	—	—	—	1625	1528	1472	—	1403	1367	—	1325	1268	1225	1183
Акридон-9	—	3115	—	2840	—	—	—	1636	1602	1561	1476	—	—	1371	1346	1283	1263	—	1183
9-Метоксиакридин	—	—	—	2960	—	—	—	—	1607	1523	1460	—	1388	1351	—	1312	1270	—	—
1,1′-Диокси-9′,9-биакридил	—	3115	—	—	—	2697	2600	—	1636	—	1464	—	—	1374	—	—	1270	1208	—
1,1′-Диметокси-9,9′-биакридил	—	—	3078	2978	—	—	—	—	1613	1562	1460	—	—	1371	—	1306	1263	1225	1202
2,2′-Диокси-9,9′-биакридил	—	—	3067	—	—	—	2600	—	1625	1542	1468	—	—	—	—	—	1263	1216	—
2,2′-Диметокси-9,9′-биакридил	—	—	—	2948	—	—	—	—	1619	1562	1476	1439	—	1378	—	1306	1270	1220	1183
3,3′-Диокси-9,9′-биакридил	—	—	3078	—	—	2697	2580	—	1636	1608	1460	—	1396	1376	—	1325	1273	1209	—
3,3′-Диметокси-9,9′-биакридил	—	—	3059	2940	—	—	—	—	1631	1608	1472	1439	—	1378	—	—	1280	1206	1181
4,4′-Диокси,9,9′-биакридил	3238	—	—	—	—	—	—	—	—	1528	1468	1439	1400	1360	—	1323	1280	1235	1172
4,4′-Диметокси-9,9′-биакридил																			

Соединение	Важнейшие полосы (см$^{-1}$)																	
1-Оксиакридин	1144	—	—	—	1032	1002	958	—	927	917	—	848	—	807	—	748	734	724
1-Метоксиакридин	1140	—	1089	1063	—	1005	976	963	924	—	—	860	—	809	—	750	736	—
2-Оксиакридин	1142	1123	—	—	—	—	960	950	935	916	897	845	833	820	779	748	738	—
2-Метоксиакридин	1140	1119	1080	—	1030	—	980	960	—	909	862	843	833	—	780	754	742	—
3-Оксиакридин	1136	1111	—	—	1030	1007	980	963	932	916	870	853	841	816	779	752	—	—
3-Метоксиакридин	1132	1111	—	—	1021	—	—	961	—	910	859	842	836	812	779	752	—	—
4-Оксиакридин	1146	1136	—	1076	1038	—	—	956	922	—	868	852	—	—	773	760	733	722
4 Метоксиакридин	1150	1132	1099	1075	1063	1009	981	966	939	916	864	852	—	810	769	758	739	722
Акридон-9	1168	1123	1107	—	1025	—	—	—	938	—	—	855	—	817	—	750	—	—
9-Метоксиакридин	1150	—	1101	—	—	1009	—	963	944	—	863	—	820	799	—	758	—	—
1,1′-Диокси-9,9′-биакридил	1152	1121	—	—	1025	—	982	—	—	—	—	845	—	820	—	755	—	—
1,1′-Диметокси-9,9′-биакридил	1140	—	1094	1055	1030	1012	973	—	—	—	871	852	836	815	765	752	734	—
2,2′-Диокси-9,9′-биакридил	1144	1115	—	1048	—	1013	980	—	—	—	875	842	826	810	763	751	—	—
2,2′-Диметокси-9,9′-биакридил	1142	1119	—	1057	1029	—	982	—	—	—	872	845	823	800	779	755	737	—
3,3′-Диокси-9,9′-биакридил	1148	1117	—	1063	—	—	981	—	—	902	—	848	842	817	781	754	—	—
3,3′-Диметокси-9,9′-биакридил	1142	1122	—	1076	1029	—	971	—	—	909	891	—	839	817	786	768	751	—
4,4′-Диокси-9,9′-биакридил	1140	—	—	—	1048	1012	958	—	927	907	877	—	833	809	758	741	733	—
4,4′-Диметокси-9,9′-биакридил	1160	—	1103	1082	1057	1012	992	961	—	—	871	862	823	805	772	760	746	729

Таблица

Максимумы поглощения в ультрафиолетовых и видимых спектрах окси- и метоксиакриди и диокси- и диметоксибиакридилов в различных растворителях

Растворитель	Смесь диоксан—гептан (1:10)		Диоксан		Смесь диоксан—спирт (1:1)		Спирт		50%-ный водный спирт		0,1 N HCl		0,1 N NaOH		Соответствующее метоксипроизвод-
Соединение	λмакс, mμ	lg ε	λмакс, mμ	lg ε	λмакс, mμ	lg ε	λмакс, mμ	lg ε	λмакс, mμ	lg ε	λмакс, mμ	lg ε	λмакс, mμ	lg ε	λмакс, mμ
Акридон-9	248	4,63	250	4,56	—	—	250	4,52	—	—	—	—	—	—	—
	288	3,58	290	3,56	—	—	294	3,36	—	—	—	—	—	—	—
	384	4,00	390	3,99	—	—	400	3,95	—	—	—	—	—	—	—
1-Оксиакридин	—	—	256	4,68	—	—	260	4,68	260	4,72	270	4,69	280	4,67	256
	—	—	—	—	—	—	—	—	300	3,68	—	—	—	—	—
	—	—	356	3,70	—	—	356	3,64	356	3,70	354	4,13	342	3,21	354
	—	—	390	3,65	—	—	398	3,58	398	3,58	—	—	—	—	390
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	456	3,50	460	3,53	—
	—	—	—	—	—	—	590	1,58	590	2,38	—	—	—	—	—
2-Оксиакридин	—	—	256	4,68	—	—	252	4,70	254	5,12	260	4,68	266	4,74	256
	—	—	350	3,78	—	—	352	3,88	364	3,97	364	4,16	358	3,73	352
	—	—	376	3,70	—	—	382	3,76	—	—	—	—	—	—	372
	—	—	—	—	—	—	—	—	400	3,60	420	3,64	430	3,77	—
3-Оксиакридин	—	—	252	4,72	252	4,70	252	4,70	252	4,70	256	4,66	270	4,74	256
	—	—	—	—	286	3,97	285	4,28	276	4,65	—	—	—	—	—
	—	—	348	3,85	348	3,90	348	3,94	358	4,04	360	4,35	352	3,85	348
	—	—	382	3,74	390	3,69	390	3,64	—	—	—	—	—	—	378
	—	—	—	—	476	3,19	474	3,62	470	4,01	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	410	3,82	430	3,82	—
4-Оксиакридин	—	—	256	4,70	—	—	260	4,68	258	4,81	270	4,71	280	4,60	256
	—	—	358	3,62	—	—	358	3,63	358	3,67	358	4,13	348	3,09	356
	—	—	390	3,55	—	—	390	3,56	390	3,55	—	—	—	—	380
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	430	3,42	446	3,46	—
1,1′-Диокси-9,9′-биакридил	—	—	—	—	—	—	260	5,06	260	4,96	262	5,00	—	—	260
	—	—	—	—	—	—	—	—	280	4,58	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	356	4,20	358	4,15	370	4,39	—	—	358
	—	—	—	—	—	—	405	4,00	405	4,00	408	3,84	—	—	407
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	430	3,95	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	490	3,56	490	3,82	—	—	—	—	—
2,2′-Диокси-9,9′-биакридил	—	—	262	5,26	—	—	260	5,26	260	5,28	265	5,08	—	—	260
	—	—	356	4,16	—	—	356	4,22	356	4,24	372	4,48	—	—	356
	—	—	412	4,18	—	—	412	4,15	412	4,19	—	—	—	—	402
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	450	4,05	—	—	—
3,3′-Диокси-9,9′-биакридил	—	—	—	—	—	—	260	5,06	260	5,10	264	5,06	—	—	260
	—	—	—	—	—	—	286	4,24	286	4,58	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	356	4,25	356	4,22	372	4,54	—	—	355
	—	—	—	—	—	—	400	4,06	400	3,88	—	—	—	—	384
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	430	4,10	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	490	2,20	490	3,86	—	—	—	—	—
4,4′-Диокси-9,9′-биакридил	—	—	264	5,04	—	—	262	5,07	262	5,04	276	4,95	—	—	256
	—	—	362	3,90	—	—	362	3,90	362	4,02	370	4,35	—	—	350
	—	—	410	3,98	—	—	410	3,95	410	3,98	—	—	—	—	400
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	460	3,78	—	—	—

не могут быть отнесены к характеристическим колебаниям групп C=O так как в спектрах соответствующих метокси-производных также имеютс полосы поглощения в этой области, и, следовательно, они характерн для колебаний циклов. Вообще следует отметить довольно близкое сход ство спектров соответствующих окси- и метокси-производных акридин и биакридила во всей исследуемой области.

Отсутствие в спектрах рассматриваемых соединений карбонильны полос и сходство со спектрами метоксисоединений говорит об окситро нии этих соединений. При этом, однако, следует отметить, что в спект рах 1-, 2- и 3-оксиакридинов, а также 1,1′-2,2′- и 3,3′-диокси-9,9′-биакри дилов, отсутствуют полосы поглощения, характерные для гидроксильны групп (3000—3650 $см^{-1}$). Вместо этих полос в спектрах появляются ши рокие полосы поглощения при 2600—2580 $см^{-1}$, аналогичные полосам наблюдавшимся нами ранее в *п*-диоксипиридазине [2] и *п*-оксиарилакри динах [9]. Наличие этих полос, по-видимому, связано с существованием

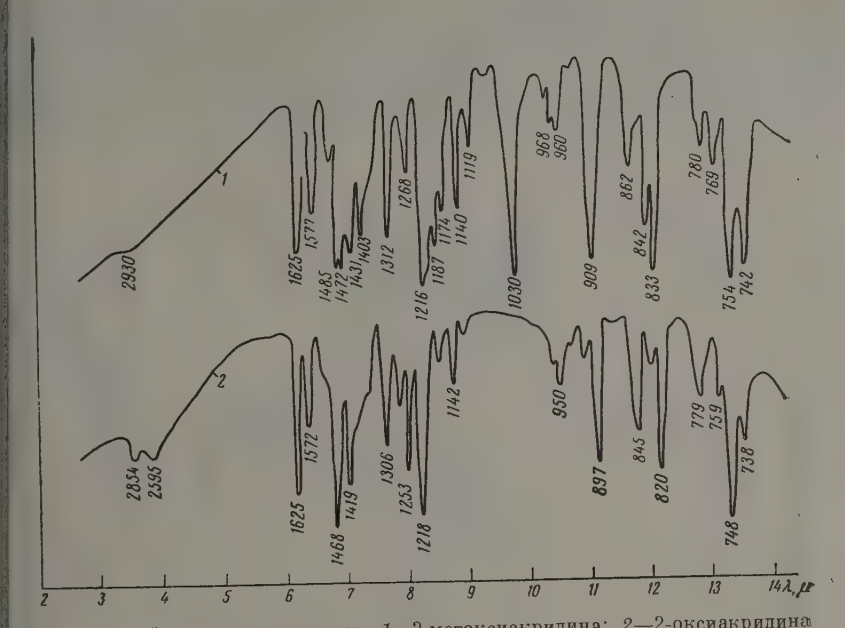


Рис. 1. Инфракрасные спектры: *1*—2-метоксиакридина; *2*—2-оксиакридина

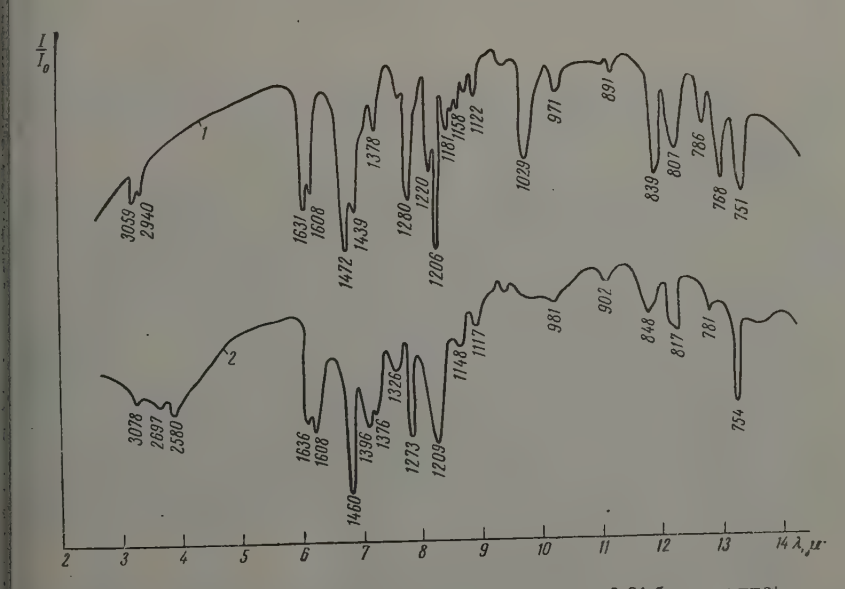


Рис. 2. Инфракрасные спектры: *1*—3,3′-диметокси-9,9′-биакридила; *2*—3,3′-диокси-9,9′-биакридила

кристаллах очень прочных межмолекулярных водородных связей О—Н. с сильной поляризацией молекул (подобно связям в «клешневидны структурах). Однако наличие этих полос может быть интерпретирова и с точки зрения цвиттер-ионного строения молекул в кристаллах [10,1 причем пока отсутствуют убедительные доказательства в пользу того и иного строения. В отличие от остальных окси-производных, в спектр кристаллических 4-оксиакридина и 4,4′-диокси-9,9′-биакридила наблю

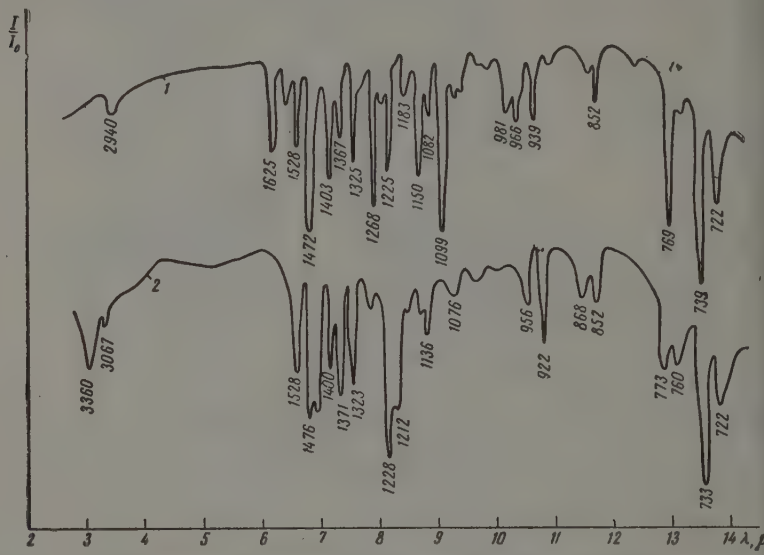


Рис. 3. Инфракрасные спектры: *1* — 4-метоксиакридина; *2*—4-оксиакридина

ются полосы гидроксильной группы (3360 и 3272 $см^{-1}$, соответственно причем ее положение свидетельствует об участии гидроксильной групп в водородной связи.

Близость свойств 4-оксиакридина и 8-оксихинолина в отношени способности их образовывать клешневидные соединения с различным металлами [12, 13] и значительно более низкая, по сравнению с другим оксиакридинами, т. пл. 4-оксиакридина, говорят о том, что в 4-оксиакр дине, а следовательно, и в 4,4′-диокси-9,9′-биакридиле, водородные свя являются внутримолекулярными, что может иметь место при участи в их образовании азота цикла. Как уже отмечалось [1,7], при помощ инфракрасных спектров было показано, что акридон-9 в кристаллическо состоянии имеет оксо- строение.

Ультрафиолетовый спектр акридона-9 в спирте весьма близок к спек ру N-метилакридона и существенно отличается от спектра 9-метоксиакр дина [6]. При переходе к менее полярным растворителям вся крива сохраняет свой характер и лишь незначительно смещается в коротково новую область. Это несомненно указывает на то, что даже в малополя ном растворителе (смесь диоксан—гептан 1 : 10) акридон-9 существу практически полностью в оксо-форме.

Ультрафиолетовые спектры 4-оксиакридина в растворах с разной ст пенью полярности растворителей (от диоксана до 50%-ного водного спи та) также совпадают, однако в отличие от акридона-9 они весьма бли ки к спектру 4-метоксиакридина. В то же время спектры 4-оксиакриди в нейтральных средах сильно отличаются от спектров его в 0,1 *N* H

в 0,1 *N* NaOH. Это свидетельствует о том, что 4-оксиакридин в растворах, как и в кристаллах, существует в окси-форме, а не в виде цвиттер-иона.

Интересно отметить, что положения максимумов поглощения 4-оксиакридина в 0,1 *N* HCl и в 0,1 *N* NaOH почти совпадают и спектры различаются в основном по величине поглощения в области 340—360 mμ. Это имеет место и для остальных оксиакридинов. Такое сходство спектров ионов различного строения и заряда позволяет предположить, что и

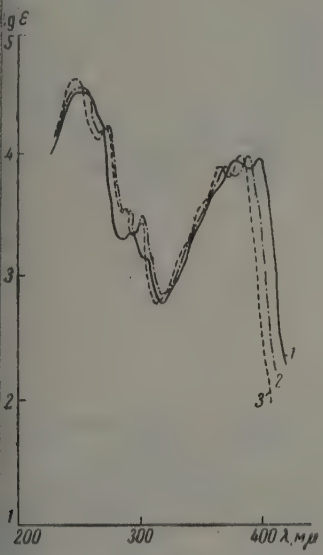


Рис. 4

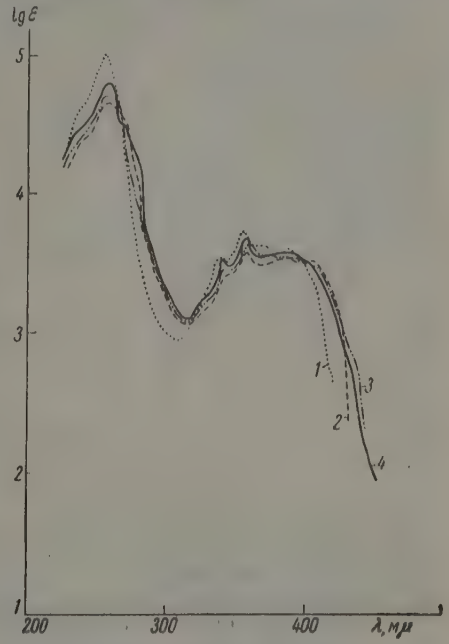


Рис. 5

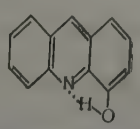
Рис. 4. Ультрафиолетовые спектры: *1* — акридона-9 в спирте; *2* — то же в диоксане; *3* — то же в смеси диоксан—гептан (1:10)

Рис. 5. Ультрафиолетовые спектры: *1* — 4-метоксиакридина в спирте; *2* — 4-оксиакридина в диоксане; *3* — то же в спирте; *4* — то же в 50%-ном водном спирте

соответствующие цвиттер-ионы должны обладать подобными спектрами.

Ультрафиолетовый спектр 2-оксиакридина в спирте совпадает со спектром его в диоксане и весьма близок к спектру 2-метоксиакридина. Однако при переходе к 50%-ному водному спирту полоса поглощения в области 340—400 mμ расширяется в видимую область (до ~460 mμ) и спектр приближается по характеру к спектрам 2-оксиакридина в 0,1 *N* HCl и 0,1 *N* NaOH. Мы рассматриваем это как свидетельство появления у 2-оксиакридина в этих условиях наряду с окси-формой также и цвиттер-ионной формы.

Отсутствие подобной таутомерии у 4-оксиакридина, очевидно, обусловлено существованием у него внутримолекулярной водородной связи, стабилизующей окси-форму:



Спектр 1-оксиакридина в диоксане близок к спектру 1-метоксиакридина. Но уже в спирте появляется новая полоса поглощения с $\lambda_{макс}$

~590 mμ, и при переходе к 50%-ному водному спирту поглощение в это области растет.

Аналогично ведет себя 3-оксиакридин, у него уже в смеси спирт—ди оксан (1 : 1) появляется поглощение с $\lambda_{макс}$~470 mμ, которое растет с уве личением полярности растворителя.

Положение этих новых полос поглощения существенно отличается о таковых в спектрах 1- и 3-оксиакридинов в 0,1 *N* HCl и в 1,1 *N* NaOH Это определенно указывает на то, что здесь мы имеем дело с окси-ок таутомерией.

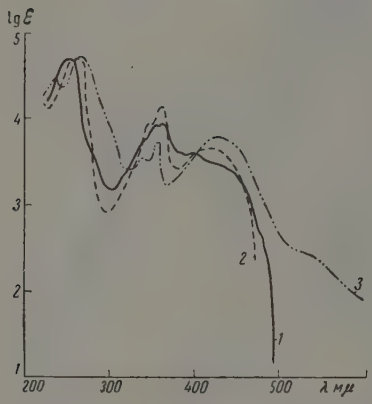


Рис. 6

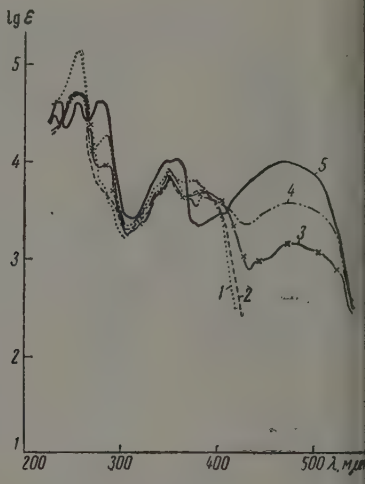


Рис. 7

Рис. 6. Ультрафиолетовые спектры: *1* — 2-оксиакридина в 50%-ном водном спир *2* — то же в 0,1 *N* HCl, *3* — то же в 0,1 *N* NaOH

Рис. 7. Ультрафиолетовые спектры: *1* — 3-метоксиакридина в спирте, *2* — 3-окси ридина в диоксане; *3* — то же в смеси диоксан—спирт (1 : 1); *4* — то же в спир *5* —то же в 50%-ном водном спирте

Таким образом, в зависимости от положения окси-группы в акридин вом ядре, соответствующие производные могут существовать как в окс так и в оксо-(или цвиттер-ионной) форме, причем для некоторых удает наблюдать в растворах одновременное существование двух форм.

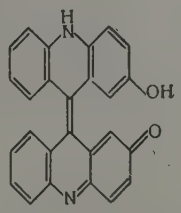
Энергетическая выгодность той или иной формы в ряду оксиакридин определяется, по-видимому, тем, насколько нарушается ароматичнос системы при переходе от одной таутомерной формы к другой. Так у акр дона-9, где переход из окси- в оксо-форму не сопровождается нарушени ароматичности бензольных колец, а появляющаяся группа C = O, кро того, сопряжена с ними, устойчивой является оксо-форма, и окси-фор не удается обнаружить даже в малополярных, енолизирующих раствор телях. Напротив, у 1- и 3-оксиакридинов, где переход из окси- в ок форму сопровождается нарушением ароматичности одного из бензольн колец, устойчивой является окси-форма, и оксо-форму можно обнаружи только в достаточно полярных растворителях.

В случае 2-оксиакридина переход в другую таутомерную (цвитт ионную) форму не связан с нарушением ароматичности системы, что об печивает сравнительную легкость разделения зарядов уже в достаточ полярном растворителе. Для 1- и 3-оксиакридинов такое разделе зарядов становится возможным только в сильном поле кристаллов.

Особый случай наблюдается в 4-оксиакридине, где оксиформа дополтельно стабилизована внутримолекулярной водородной связью.

Переходя к спектрам биакридилов, можно отметить, что у 1,1′- и 3,3′-окси-9,9′-биакридилов наблюдаются те же закономерности, что и у 1-3-оксиакридинов — в спирте появляется новая полоса поглощения с $\lambda_{макс} \sim 490$ mμ, растущая при переходе к водному спирту, причем спектры ьно отличаются от спектров этих соединений в 0,1 *N* HCl. Таким обра-м и в этих случаях, очевидно, имеет место окси-оксо таутомерия.

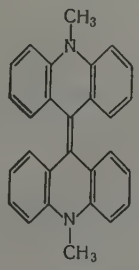
В случае 2,2′-диокси-9,9′-биакридила спектры в диоксане и спирте ьма близки к спектрам соответствующих диметоксибиакридилов. нако спектр его в 50%-ном водном спирте, в отличие от резкого паде-я поглощения при 440—460 mμ, которое наблюдается в малополярных створителях, характеризуется почти постоянным или даже несколько стущим поглощением на уровне lg ε 3,0—3,1 в области 450—700 mμ. от спектр также сильно отличается от спектра этого соединения в *N* HCl. Приведенные данные можно пытаться рассматривать как азание на наличие таутомерных отношений с оксо-формами, строение торых можно изобразить только с двойной связью 9—9′:



Для признания наличия такой таутомерии необходимо допущение планарности обоих ядер в производных 9,9′-биакридила, несмотря на ичие стерических препятствий. В связи с этим следует отметить, что -оксифенил- и 9-*n*-окситирилакридины не обнаруживают окси-оксо утомерии из-за стерических препятствий копланарности ядер].

На отсутствие или, по крайней мере, слабое сопряжение ядер в произ-дных биакридила указывает близость ультрафиолетовых спектров ди-оксибиакридилов к спектрам соответствующих метоксиакридинов. Это, огласии с данными Ницше [14, 15], говорит о наличии стерических епятствий копланарности ядер.

Однако легкость образования и сам факт существования производных ′-биакридена:



которых показано, что они не являются бирадикалами [16], поз-яет допустить возможность копланарности ядер и, следовательно, воз-кность наличия окси-оксо-таутомерии у 2,2′-диокси-9,9′-биакридила, я этот вопрос и требует более подробного изучения.

Выводы

1. Получены и рассмотрены инфракрасные спектры изомерных ок акридинов и диоксибиакридилов в кристаллическом состоянии и ульт фиолетовые и видимые спектры этих соединений в растворах с раство телями различной степени полярности.

2. В кристаллическом состоянии 4-оксиакридин и 4,4′-диокси-9 биакридил имеют окси-строение с внутримолекулярной водородной свя ОН··· N. Остальные оксиакридины и диоксибиакридилы (кроме акри на-9) в кристаллическом состоянии имеют окси-строение с очень прочны межмолекулярными водородными связями ОН...N с сильной поляри цией молекул. Не исключена, однако, возможность существования э соединений в кристаллах и в цвиттер-ионной форме.

3. В растворах 1- и 3-оксиакридины и 1,1′- и 3,3′-диокси-9,9′-биак дилы обнаруживают окси-оксо таутомерию, 4-оксиакридин не обнару вает никакой таутомерии, а у 2-оксиакридина отмечено наличие тауто рии с участием окси- и цвиттер-ионной форм.

4. Акридон-9 даже в неполярных растворителях полностью наход ся в оксо-форме.

5. Сделано предположение о возможности наличия окси-оксо тауто рии в растворах 2,2′-диокси-9,9′-биакридила. Это предполагает допу ние копланарности ядер в молекулах, отвечающих оксо-формам, смотря на наличие стерических препятствий.

Химико-фармацевтический институт
им. С. Орджоникидзе
Москва

Поступила
1.X.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Н. Шейнкер, Ю. И. Померанцев, Ж. физ. химии, 30, 79, 1
2. Ю. Н. Шейнкер, Т. В. Гортинская, Т. П. Сычева, Ж. физ. мии, 31, 599, 1957.
3. М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе, Ю. Н. Шейнкер, Ж. общ. хим 26, 2025, 1956.
4. Ю. Н. Шейнкер, И. Я. Постовский, Н. М. Воронина, физ. химии, 33, 302, 1959.
5. A. Albert, L. N. Short, J. Chem. Soc., 760, 1945.
6. R. M. Acheson, M. L. Burstall, C. W. Jefford, B. F. S som, J. Chem. Soc., 3742, 1954.
7. R. M. Acheson, Acridines, N. Y., 1956, гл. VII.
8. А. И. Гуревич, Ю. Н. Шейнкер, Хим. наука и пром-сть, 1, 129, 1
9. R. Lord, R. Merrifield, J. Chem. Phys., 21, 166, 1953.
10. B. Witkop, J. Amer. Chem. Soc., 76, 5597, 1954.
11. H. Irving, E. J. Butler, M. F. Ring, J. Chem. Soc., 1489, 1949.
12. A. Albert, D. Magrath, Biochem. J., 41, 534, 1947.
13. Ю. Н. Шейнкер, И. Я. Постовский, Ж. физ. химии, 32, 394, 1
14. S. Nitzsche, Ber., 77, 337, 1944.
15. R. M. Acheson, Acridines, N. Y., 1956, гл. VI.
16. K. Glen, S. Nitzsche, J. prakt. Chem. (2), 153, 233, 1939.

TAUTOMERISM OF SOME HETEROCYCLIC DERIVATIVES

VIII. THE INFRARED AND ULTRAVIOLET SPECTRA AND THE STRUCTURE OF OXYACRIDINES AND DIOXYBIACRIDYLS

A. I. Gurevich and *Yu. N. Sheinker (Moscow)*

Summary

With the aid of the infrared spectra of isomeric oxyacridines and dioxybiacri it has been found that in the crystalline state all the compounds excepting 4-oxyacri and 4,4′-dioxy-9,9′-biacridyl, possessing an oxy structure with intramolecular h rogen linkage, and acridone-9, have a zwitter-ion structure or an oxy-structure with hig stable hydrogen bonds O—H···N

The ultraviolet and visible spectra of these substances in various solvents sho that 1- and 3-oxyacridines and 1,1-and 3,3′-dioxy-9,9′-diacridyls exhibit oxy-tautomerism; 2-oxyacridine is capable of tautomerism with the oxy and zwitter forms; 4-oxyacridine does not manifest tautomerism, being stabilized by the intram cular hydrogen bond. The possibility of oxy-oxo tautomerism among 2,2′- dioxy-9 diacridyl, requiring co-planarity of these molecules, has been discussed.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 4

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ И ОБМЕННЫХ СВОЙСТВ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА С ПРИМЕНЕНИЕМ РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

I. ПОВЕДЕНИЕ НАТРИЕВОГО СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРАХ АЗОТНОКИСЛОГО СЕРЕБРА

Е. А. Матерова, В. В. Моисеев и С. И. Шмитт-Фогелевич

Согласно ионообменной теории [1,2] поведение стеклянного электрода опреде-
ется способностью стекла к обмену ионов при взаимодействии его с раствором. Для
ределенных составов стекол, содержащих полуторные окислы (Al_2O_3 и B_2O_3), ха-
ктерно наличие в широком интервале pH металлической функции (натриевой, калие-
й, литиевой) [3]. Если такой электрод подвергнуть воздействию растворов, содер-
щих другие металлические ионы, то в результате обмена ионов можно получить
зую функцию стеклянного электрода.

Особый интерес представляет получение обменного серебряного электрода.
ервые наличие серебряной функции у стеклянного электрода наблюдал Горовиц [2].
его работе с Циммерманом [4] было показано, что многие стекла, содержащие крем-
й, бор, алюминий, натрий, в растворах серебряных солей отзываются на изменение
нцентрации ионов серебра, и стекло может переходить от натриевой функции к се-
бряной. Попытка получения серебряного электрода была сделана также Бухбеком
], который путем электролиза вводил ионы серебра в стеклянный электрод, изготов-
нный из натриевого стекла, и измерял э. д. с. концентрационной цепи с двумя се-
бряными электродами и растворами азотнокислого серебра, разделенными стеклян-
й мембраной. Квитнер [6] исследовал вхождение различных ионов из водных рас-
оров в стекло под током. Он показал, что легче всего в натриевое стекло входят ионы
ребра, и при электролизе можно практически полностью заменить ионы натрия сте-
а на ионы серебра. Интенсивное вхождение серебра в натриевые и калиевые стекла
блюдалось при исследовании диффузии серебра в стекло из расплавленных солей
—9], а также при изучении электролиза стекол [10—12]. В этих работах, в частно-
и, была установлена эквивалентность замещения щелочных ионов в стекле на
ны серебра.

Исходя из результатов этих работ, а также из близости ионных радиусов натрия
серебра (r_{Na^+}=0,98Å; r_{Ag^+}=1,13 Å), можно предположить, что натриевый стеклян-
й электрод будет легко переходить к серебряной функции и давать устойчивый
менный серебряный электрод.

Применяя радиоактивные индикаторы, можно этот процесс замещения ионов Na^+
ионы Ag^+ проследить во времени и связать изменение потенциала стеклянного элек-
рода с обменом ионов в стекле. Впервые радиоактивные элементы для изучения сорб-
и ионов электродными стеклами применили Горовиц [13] и Ленг [14]. Они исполь-
зали естественные радиоактивные изотопы (Pb, Po, Th), которые, однако, не могли
ть четкой связи сорбционных свойств стекол с их электродным поведением, по-
льку эти элементы сильно отличаются от входящих в состав стекла натрия, каль-
я и др. Однако уже в этих исследованиях была намечена связь между сорбционными
электрохимическими характеристиками стекол. Б. А. Никитин и В. М. Вдовенко
5, 16], изучая сорбцию радия на электродном стекле Мак-Иннеса, установили
отношение между количеством поглощенного радия, концентрацией и pH раствора.

Открытие искусственной радиоактивности и получение радиоактивных изотопов
трия, калия и других элементов, входящих в состав стекла, открыло широкие воз-
жности для исследования стеклянного электрода. Работы в этом направлении про-
дились параллельно в различных лабораториях [17—19]. В работе Н. А. Измай-
ва и А. В. Васильева [17, 18] при помощи искусственных радиоизотопов серы,
ома, натрия, калия, кальция и цезия было исследовано обычное электродное стекло
водородной функцией. Авторы измерили сорбцию анионов и катионов в кислой и
лочной области, где наблюдаются отклонения от водородной функции. Они сопо-
авили сорбционные эффекты со значениями потенциала стеклянного электрода
этих растворах и пришли к выводу, что ошибки стеклянного электрода в кислых
створах вызываются проникновением анионов в поверхностный слой стекла, а в ще-

лочных — обменом катинов. В работе В. В. Моисеева и Б. П. Никольского [19] тодом радиоактивных индикаторов исследовались электродные стекла с металл ской функцией. Сорбция катионов стеклами изучалась в зависимости от врем взаимодействия, концентрации и температуры раствора, состава стекла и прир катиона. Полученные результаты позволили, в частности, сделать некоторые ключения о механизме взаимодействия электродных стекол с растворами.

Для теории стеклянного электрода большое значение имеет непоср ственное экспериментальное установление количественной связи меж потенциалом стеклянного электрода и обменом иона на стекле. Такие п пытки имели место в работах Хаугарда [20], Б. П. Никольского и Е. Матеровой [21]. Хаугард исследовал поглощение водородных ионов изменение потенциала стеклянного электрода во времени. Им было н дено, что потенциал стеклянного электрода в процессе выщелачивания меняется пропорционально логарифму количество поглощенных ионов дорода. В работе Б. П. Никольского и Е. А. Матеровой аналитическ методом определялось поглощение ионов лития, калия, бария порош ми электродного стекла во времени в зависимости от pH раствора. Бы найдена связь между отступлением потенциала стеклянного электрода водородной функции и обменом ионов в стекле. Однако в этих работ сорбция катионов стеклом определялась по изменению концентрации р твора, т. е. косвенным методом.

Применение радиоактивных индикаторов для изучения поглощен катионов стеклами значительно повысило чувствительность метода исс дования и дало возможность измерять поглощение ионов непосред венно стеклянным электродом. Это позволило провести непосредствен сопоставление электродных и обменных свойств стекол и подтвердить пр мым путем основную предпосылку ионообменной теории стеклянн электрода — возникновение потенциала за счет обмена ионов меж стеклом и раствором. Задачей настоящего исследования явилось, с о ной стороны, измерение количества поглощенных ионов серебра на риевым стеклом во времени и, с другой стороны, изучение проце перехода натриевого стеклянного электрода к серебряной функции. Д выяснения условий перехода натриевого стеклянного электрода к сер ряной функции определения константы обмена исследовалось пове ние его в смешанных растворах азотнокислого серебра и натрия.

Экспериментальная часть

Методика. Электрометрические измерения. Для изуче серебряной функции обменного стеклянного электрода в чистых и смешанных р творах измерялись э. д. с. следующих гальванических элементов:

1. Ag | AgCl, 1*M* NaCl | Стекло | Исследуемый раствор | KNO_3 | KCl, Hg_2Cl_2 нас | Hg.

2. Ag | Исследуемый раствор | KNO_3 | KCl, Hg_2Cl_2 нас | Hg.

3. Ag | Исследуемый раствор | Стекло | 1*M* NaCl, AgCl | Ag.

Исследуемый раствор означает либо раствор азотнокислого серебра с перемен молярностью, либо смешанный раствор: 0,1 молярный по отношению к азотно лому серебру и переменной молярности относительно азотнокислого натрия. При личии серебряной функции $E_1 = E^0 + \vartheta \lg a_{Ag^+}$ и $E_3 =$ const. Элемент 2 примен для сравнения его э. д. с. с э. д. с. элемента 1. При этом исключалась неопределенно связанная с наличием жидкостной границы.

Стеклянные электроды шарикового типа изготовлялись из натриевого стекла става (в мол. %): SiO_2 — 71%, B_2O_3 — 11%, Al_2O_3 — 3%, Na_2O — 15% (стекло № 2[Металлические серебряные электроды (намазного типа) и хлорсеребряные электро приготовлялись по обычной методике [22]. Из серии хлорсеребряных и серебрян электродов выбирались те, которые в 0,1 *M* растворе соляной кислоты или в 0,1 растворе азотнокислого серебра давали между собой разницу не более 0,5 *m*V. Из рения э. д. с. со стеклянным электродом производились при комнатной температу

потенциометрической установке с ламповым усилителем с точностью 0,5 mV. Исдные концентрированные растворы готовились растворением точных, высушенных постоянного веса, навесок соли в дистиллированной воде. Концентрация этих расоров проверялась аналитическим методом. Остальные растворы готовились из конитрированных методом весового разбавления. Концентрация растворов выражалась молях на 1000 *г* воды.

Радиометрические измерения. Поглощение катионов стеклом ределялось по радиоактивности поверхности стеклянного электрода. Опыты провоились с шариковыми стеклянными электродами из стекла № 2, которые предвариьно вымачивались в 1,0 *М* растворе азотнокислого натрия. Площадь поверхности ектродов определялась по внутреннему объему и рассчитывалась по формуле

$$\lg S = 0{,}6845 + \frac{2}{3}\lg V,$$

е S — площадь поверхности сферической части электрода; V — внутренний объем ерической части электрода. При этом предполагалось, что электроды имеют праьную сферическую форму. Из площади шара вычиталась площадь круга, вырезаея горловиной электрода. Электроды на некоторое время погружались в раствор данной концентрации, который приготовлялся из неактивной соли и содержал неольшую добавку радиоактивного индикатора. В качестве индикатора в растворах отнокислого серебра применялся изотоп Ag^{110} (270 дней) [23]. При изучении поглоения ионов натрия в качестве индикатора применялся изотоп Na^{2+} (15,1 часа) [23]. дновременно в раствор погружалось до шести электродов. Опыты проводились в оздушном термостате при температуре 25 и 45° С. После выдерживания в раствоах азотнокислого серебра электроды промывались в течение 2 мин. водой или ацеоном. Предварительное исследование отмывки механически задержанного на электде радиоактивного серебра водой, ацетоном и спиртом показало, что вода и ацетон ают практически один и тот же результат. После взаимодействия с радиоактивными растворами азотнокислого патрия электроды промывались в течение 2 мин. водой и поласкивались в спирто-эфирной смеси. Измерение активности поверхности стеклянго электрода производилось при помощи алюминиевого β-счетчика (АС-2) на устаовке типа Б. Электрод для измерений помещался в свинцовый домик специальной онструкции. Для получения сравнимых данных электроды в каждой серии опытов станавливались в строго определенное, всегда одинаковое положение относительно етчика, что обеспечивало постоянство эффективности счета. Однако в работе неосредственно определялась не эффективность счета, а число атомов, соответствуюее одному импульсу (N_0). Эта величина рассчитывалась по формуле:

$$N_0 = \frac{AC}{I_0}.$$

це A — число Авогадро, C — молярная концентрация раствора (*г-мол/л*), I_0 — изеренная активность 1 *л* рабочего раствора (*имп./мин.*).

Значение I_0 определялось путем помещения известного количества рабочего расора внутрь электрода. Измерение радиоактивности производилось по γ-излучению. ля полного поглощения β-излучения, которое частично поглощалось стеклом, между ектродом и счетчиком помещались алюминиевые фильтры. Такие же фильтры примеялись во всех измерениях с этими изотопами. При измерении с короткоживущим изоопом натрия вносилась поправка на распад. Результаты опытов выражались в виде исла атомов (N), поглощенных на 1 *см*² поверхности электрода. Измерения для каждой онцентрации повторялись несколько раз, и из полученных результатов бралось среднее значение. Воспроизводимость параллельных опытов составляла 15—20%.

Экспериментальные результаты. Исследование электродных свойств натриевого стекляного электрода в растворах азотнокисого серебра. Шариковые электроды из натриевого стекла № 2 выдержиались в течение месяца в 10%-ном растворе азотнокислого серебра. В результате этого получались обменные серебряные электроды, электроимическое поведение которых исследовалось путем измерения э.д.с. альванических элементов 1 и 2 в чистых растворах азотнокислого сеебра в интервале концентраций от 1,0 до 0,001 *М*. Результаты измереий приведены в табл. 1

Из таблицы видно, что э.д.с. элементов 1 и 2 изменяется на одну и у же величину при изменении концентрации азотнокислого серебра в динаковое число раз, т. е. стеклянные электроды ведут себя, как серебяные. Графическая зависимость E_1 от E_2 дает прямые с наклоном, равным 45°.

Дальнейшие опыты показали, что натриевые электроды переходят к полной серебряной функции при вымачивании в растворах азотнокислого

Таблица

C_{AgNO_3}, M	После вымачивания в 0,65 M (10%) $AgNO_3$ в течение месяца			После вымачивания в 1 M $AgNO_3$ в течение 18 час.		
	электроды					
	1	2	3	1	2	3
	$E_3 = E_2 - E_1$ (mV)					
1,0	372,0	381,0	391,4	382,5	392,0	394,0
0,1	371,1	381,3	390,5	382,0	391,0	393,0
0,01	371,5	381,2	390,0	381,5	391,5	392,5
0,001	371,7	381,2	390,5	383,0	391,0	393,0

серебра в течение нескольких часов. Результаты измерения э.д.с. электр дов, выдержанных в течение 18 час., также приведены в табл. 1. Измере ная в этом опыте E_3 остается практически постоянной. Таким образом, стеклянные электроды из стекла № 2 в растворах азотнокислого серебра ведут себя, как серебряные, и обладают в

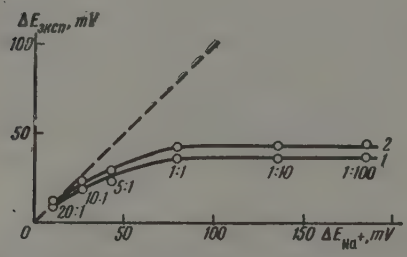


Рис. 1

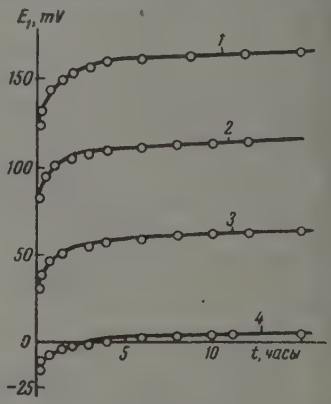


Рис. 2

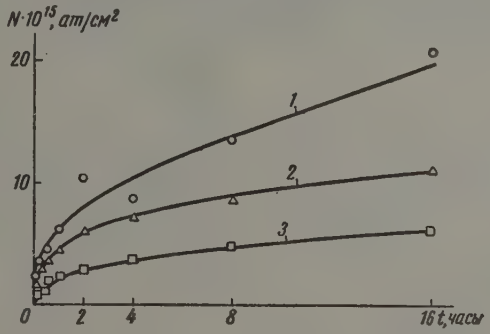
Рис. 1. Серебряная функция натриевого стеклянного электрода в смешанных раствор азотнокислого серебра и натрия: *1* — электрод 1; *2* — электрод 2

Рис. 2. Изменение во времени потенциала натриевых стеклянных электродов в ра творах азотнокислого серебра: *1* — 1 *M* $AgNO_3$; *2*—0,1 *M* $AgNO_3$; *3* — 0,01 *M* AgNO *4* — 0,001 *M* $AgNO_3$

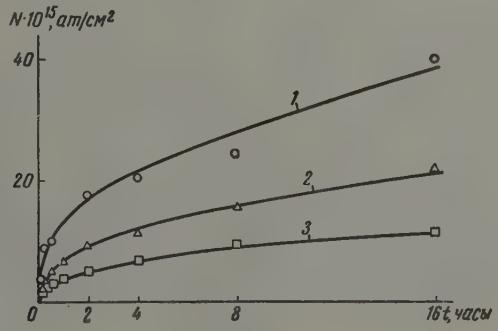
данном интервале концентраций 100%-ной серебряной функцией.

Для того чтобы выяснить, как будет вести себя натриевый стеклянны электрод в растворах, содержащих наряду с ионами натрия ионы сере ра, были измерены э.д.с. стеклянных электродов в смешанных раствора $AgNO_3$ и $NaNO_3$. Опыты проводились при постоянной концентрации ра твора азотнокислого серебра (0,1 *M*) и переменной концентрации раств ра азотнокислого натрия (от 3,5 до 0,001 *M*). Натриевые стеклянные эле троды без предварительного вымачивания в растворе азотнокислого с ребра помещались в соответствующий раствор, и после установлени равновесия измерялись э.д.с. элементов 1 и 3. Результаты этих опыто представлены на рис. 1, на котором отложены $\Delta E_{эксп}$ против ΔE_{Na} $\Delta E_{эксп}$ равна разности между э. д. с., измеренной в смешанном раствор и э.д.с. в 3,5 *M* растворе $NaNO_3$, ΔE_{Na^+} получено из измерений э.д. в чистых растворах $NaNO_3$. В случае выполнения натриевой функци прямая должна иметь наклон в 45° (пунктирная прямая на рис. 1). Рис. показывает, что даже в концентрированных растворах азотнокисло

трия в присутствии ионов серебра при соотношении $M^{\text{п}}_{Na^+}/M_{Ag^+} = 20$ триевая функция нарушается, а при соотношении концентраций ионов трия и серебра 1 : 1 натриевый электрод переходит к серебряной функ-и, о чем свидетельствует постоянство $\Delta E_{\text{эксп}}$ при дальнейшем умень-нии этого соотношения *. Таким образом, натриевый стеклянный элек-од, обладающий в растворах ионов натрия 100%-ной натриевой функ-ей, в присутствии ионов серебра, даже при большом избытке ионов трия, дает смешанную функцию, а при равных соотношениях обоих нов ведет себя, как серебряный электрод.



а



б

Рис. 3. Поглощение ионов серебра натриевым электродным стеклом в зависимости от времени и концентрации раствора: *1* — 0,1 *M* $AgNO_3$; *2* — 0,01 *M* $AgNO_3$; *3* — 0,001 *M* $AgNO_3$ (*а* — 25°C, *б* — 45°C).

Для выяснения скорости установления потенциала в растворах азот-окислого серебра стеклянные электроды из натриевого стекла погружа-ись в 0,001; 0,01; 0,1 и 1,0 *M* растворы азотнокислого серебра, и изме-ялась э.д.с. элемента 1 во времени. Результаты опытов приведены на ис 2, из которого видно, что потенциал заметно изменяется в течение ескольких часов и достигает для всех концентраций равновесного зна-ения практически через 5—10 час.

Исследование сорбции ионов стеклом при по-ощи радиоактивных индикаторов. Результаты

* Приблизительное постоянство значения э. д. с. ячейки с натриевым стеклян-ым электродом в смешанных растворах серебра и натрия при $M_{Ag^+}/M_{Na^+} = 0,5—2$ аблюдал А. Н. Мосевич при изучении обмена ионов серебра и натрия на катионите.

опытов по сорбции ионов серебра натриевым стеклом в зависимости времени, концентрации и температуры раствора приведены на рис. 3. графика видно, что количество поглощенного серебра существенно зав сит от концентрации раствора. Число атомов серебра, поглощенных з триевым стеклом, растет при переходе от 0,001 M раствора к 0,01M и 0,01 M к 0,1 M раствору примерно в два раза. Форма кривых на рис показывает, что быстрое в начале процесса поглощение серебра сменяет монотонным возрастанием в дальнейшем. Насыщение не наступает да после 16 час. взаимодействия стекла с раствором.

Для сопоставления обмена ионов серебра и натрия на натриевом ст ле были проведены опыты по сорбции ионов натрия из растворов, сод жащих Na^{24}. Результаты при дены на рис. 4, из которого с дует, что скорость поглощен ионов серебра значительно п вышает скорость поглощения и нов натрия, несмотря на то, ч концентрация ионов натрия вдв больше, чем серебра.

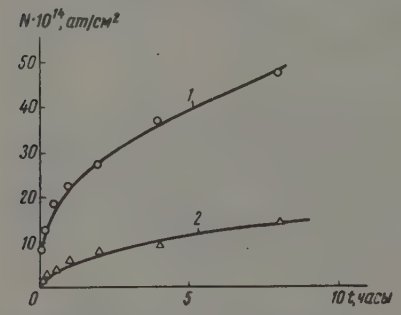


Рис. 4. Поглощение ионов натрия и серебра натриевым электродным стеклом: 1— 0,001 M $AgNO_3$; 2 — 0,002 M $NaNO_3$

Обсуждение результатов

Результаты опытов по иссл дованию поведения натриево стеклянного электрода в расти рах азотнокислого серебра пок зывают, что этот электрод лег приобретает серебряную функци Электродное поведение натриево стекла указывает на особую избирательность его к ионам серебра, сравнению с ионами натрия. Результаты исследования потенциа натриевого стеклянного электрода в смешанных растворах азотн кислого серебра и натрия дают возможность количественно охаракте зовать эту избирательность, т. е. определить константу обмена реакци Na^+ (стекло) $+ Ag^+$ (раствор) $= Na^+$ (раствор) $+ Ag^+$ (стекло), кот рая в соответствии с теорией стеклянного электрода Б. П. Никольско [1] может быть выражена уравнением:

$$K = \frac{N_{Ag^+} a_{Na^+}}{a_{Ag^+} N_{Na^+}},$$

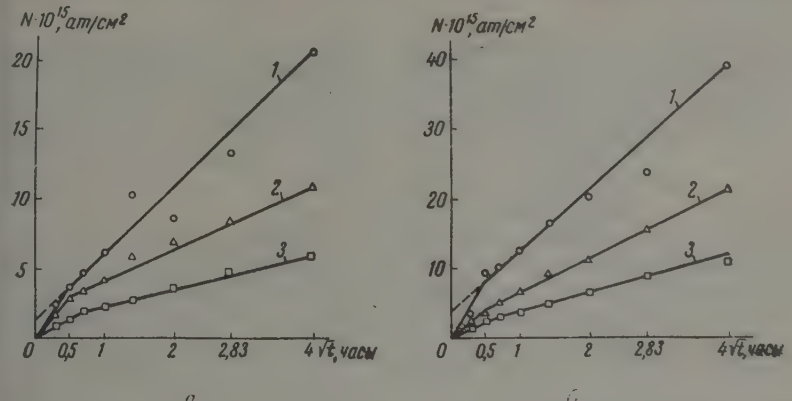
где N_{Ag^+} и N_{Na^+} — концентрации ионов серебра и натрия в стекле, a_{A} и a_{Na^+} — активности этих ионов в растворе. Константы обмена, вычисле ные по методу Б. П. Никольского [24], приведены в табл. 2

Таблица 2

Электроды	1	2	3	4	5	6	Среднее
$K \cdot 10^2$	12,3	5,5	8,3	8,9	5,3	6,3	7,8

Таким образом, константа обмена ионов натрия на ионы серебра натриевом стекле имеет величину порядка 10^3, что говорит о значитель большей прочности связи ионов серебра со стеклом по сравнению с ион ми натрия. Сопоставление поглощения ионов серебра и натрия на натри вом стекле (рис. 4) также показывает, что серебро поглощается стекл гораздо сильнее, чем натрий.

Проведенное изучение поглощения серебра стеклом позволяет сде-ать некоторые предположения о механизме взаимодействия натриевого лектродного стекла с растворами азотнокислого серебра. Большую роль процессе взаимодействия стекла с водными растворами солей играет ффузия ионов в стекло [25]. Так как диффузия подчиняется



ис. 5. Зависимость поглощения ионов серебра от квадратного корня из времени взаимодействия: *1* — 0,1 *М* $AgNO_3$; *2* — 0,01 *М* $AgNO_3$; *3* — 0,001 *М* $AgNO_3$ (*а* — 25°C, *б* — 45°C)

араболическому закону, то, если процесс диффузионный, число поглоенных ионов должно линейно зависеть от квадратного корня из времеи взаимодействия. Эта зависимость для исследованного случая приве-ена на рис. 5. Из графика видно, то прямая имеет излом. Более интенивное поглощение серебра в перые моменты времени указывает на , что при этом происходит его наопление в поверхностных слоях стела *. Подобное явление наблюдаось при изучении диффузии серебра стекло из расплавов [8]. На основании экспериментальных данных утем экстраполяции второго участка рямой на $t=0$ (рис. 5) можно оценить бщее количество ионов серебра в поерхностном слое стекла. Например, в лучае 0,1 *М* раствора оно составляет ри 25° С 1,2 · 10^{15} *атомов/см*², а при 5° С — 3.6 · 10^{15} *атомов/см*². Таким бразом, при взаимодействии натривого электродного стекла с растворами ионов серебра происходит быстрое поглощение ионов в поверхностном слое стекла, после чего образоавшийся «серебряный слой» диффундирует в глубь стекла. Проникнув равомерно на некоторую глубину, серебро затем распространяется диффузно, бразуя размытую границу между поверхностным слоем и толщей стекла. Вероятное распределение серебра в стекле для разного времени взаимоействия схематически показано на рис. 6. Следует заметить, что образо-

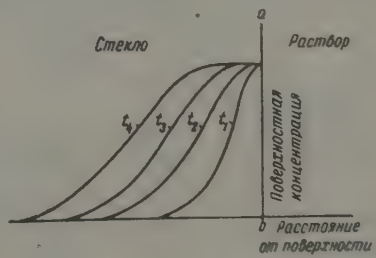


Рис. 6. Распределение ионов серебра в стекле. Площадь, ограниченная осями координат и кривой, характеризует общее количество поглощенного серебра в данный момент времени (*ab* — поверхность стекла)

* В связи с этим следует отметить, что на поверхности электродных стекол в расворах, где они обладают металлической функцией, вероятно, не образуется пленка ремневой кислоты [26].

вание слоя, заполненного ионами, определяющими потенциал стекля ного электрода, согласуется с ионообменной теорией Б. П. Никольско [1], которая предусматривает образование на границе стекло—раств особого «электродного слоя».

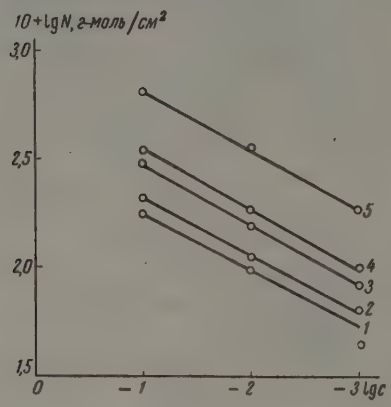


Рис. 7

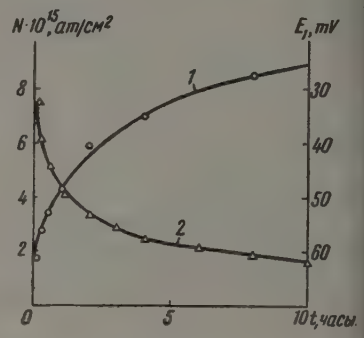


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость поглощения ионов серебра от концентрации раствора: *1*—2 ча 25°; *2*—2 час., 45°; *3*—4 час., 45°; *4*—16 час., 25°; *5*—16 час., 45°С

Рис. 8. Сравнение кинетики сорбции серебра со скоростью изменения потенциала сте лянного электрода: *1*—N_t; *2* — E_t

На рис. 7 показана зависимость числа поглощенных ионов серебра с концентраций раствора для разных моментов времени. Из графика ви но, что эта зависимость подчиняется соотношению:

$$\lg N_t = \lg \alpha_t + n \lg c$$

или

$$N_t = \alpha_t c^n,$$

где N_t — число ионов, поглощенное за время t, c — концентрация ионо серебра в растворе, α_t — функция времени, n — постоянная. Если вы разить концентрацию раствора в *моль/* а концентрацию поглощенного серебр в *моль/см*², то n= 0,28—0,29. Подобна зависимость поглощения ионов от ко центрации раствора наблюдали Ле [14] и В. М. Вдовенко [16].

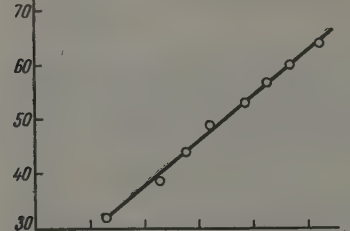


Рис. 9. Зависимость потенциала стеклянного электрода от логарифма поглощенного количества серебра

Поскольку в работе наряду с изу чением сорбции серебра натриевым эл ктродным стеклом исследовалось та же его электродное поведение в ра творах азотнокислого серебра, можн непосредственно сопоставить данные п зависимости от времени потенциал электрода и числа поглощенных ионо серебра. На рис. 8 произведено так сравнение для 0,01 *М* раствора азотн кислого серебра. Кривые показыва соответствие между вхождением ионов серебра в стекло и изменение потенциала стеклянного электрода. Как изменение потенциала, так и о мен натрия на серебро происходит интенсивно в начале процесса взаим действия и затем протекает с постепенным уменьшением скорости. Ра

олагая данными по изменению потенциала и поглощению ионов во ремени, можно показать, что за первые часы соприкосновения стекла с аствором в каждый момент времени между потенциалом стеклянного лектрода E_t и числом поглощенных ионов N_t наблюдается прямолинейная зависимость (рис. 9), которая подчиняется уравнению:

$$E_t = a + b \lg N_t,$$

де a и b — постоянные. Из графика следует, что $b = 55$ mV, т. е. близко величине ϑ при комнатной температуре ($\vartheta = 2{,}3\ RT/F$). Это показывает, го стеклянная фаза близка к идеальной в том смысле, что коэффициент ктивности ионов серебра в стекле приближается к единице в соответствии представлениями, развитыми Б. П. Никольским [1].

Выводы

1. Исследовано поведение натриевого стеклянного электрода в растворах азотнокислого серебра и смешанных растворах азотнокислого серебра натрия. Показано, что натриевый стеклянный электрод легко переходит полной серебряной функции и дает теоретическую зависимость потенциала от активности ионов серебра в растворе. Вычисленная из электрометрических данных константа обмена ионов натрия из стекла на ионы серебра из раствора имеет порядок 10^3.

2. При помощи радиоактивного серебра изучено поглощение ионов еребра натриевым электродным стеклом во времени в зависимости от онцентрации и температуры раствора. Результаты этих опытов позволили сделать заключение о механизме процесса взаимодействия электродного стекла с растворами и показали существенную роль диффузии при бмене ионов в стекле.

3. Показана аналогия между характером изменения во времени потенциала натриевого стеклянного электрода в растворах азотнокислого еребра и обменом ионов натрия на серебро в этих растворах.

В заключение авторы приносят глубокую благодарность проф. Б. П. Никольскому за ценные советы и внимание к работе.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила 1.X.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Никольский, Ж. физ. химии, 10, 495, 1937.
2. K. Horovitz, Z. phys. Chem., 115, 424, 1925.
3. Б. П. Никольский, М. М. Шульц, Н. В. Пешехонова, Ж. физ. химии, 32, 262, 1958.
4. K. Horovitz, J. Zimmerman, Sitzungsber. Österr. Akad. Wiss., 134, 355, 1925.
5. B. Buchböck, Z. Phys. Chem., 156, 232, 1931.
6. F. Quittner, Ann. Phys., 85, 745, 1928.
7. G. Schulze, Ann. Phys., 40, 335, 1913.
8. J. Pask, C. Parmelee, J. Amer. Ceram. Soc., 26, 267, 1943.
9. P. Le Clerc, Trav. IV Congr. Intern. Verre, Paris, 1956, p. 331.
0. C. Kraus, E. Darby, J. Amer. Chem. Soc., 44, 2783, 1922.
1. C. Hurd, E. Engel, A. Vernon, J. Amer. Chem. Soc., 49, 447, 1927.
2. Б. И. Маркин, Ж. общ. химии, 22, 1093, 1952.
3. K. Horovitz, Z. Phys., 15, 369, 1923.
4. H. Leng, Sitzungsber. Österr. Akad. Wiss., 136, 19, 1927.
5. Б. А. Никитин, Избранные труды, Изд-во АН СССР, Л. 1956, стр. 274.
6. В. М. Вдовенко, А. Г. Самойлович, Ж. физ. химии, 7, 583, 1936
7. Н. А. Измайлов, А. Г. Васильев, Ж. физ. химии, 29, 1866, 1955.
8. Н. А. Измайлов, А. Г. Васильев, Ж. физ. химии, 30, 1500, 1956.
9. В. В. Моисеев, Б. П. Никольский, Вестн. ЛГУ, № 16, 69,1957.
0. J. Haugaard, J. phys. Chem., 45, 148, 1941.
1. Б. П. Никольский, Е. А. Матерова, Ж. физ. химии, 25, 1335, 1951.
2. В. Оствальд, Р. Лютер, К. Друкер, Физико-химические измерения, ч. 2, ОНТИ, Л., 1935.

23. Г. Сиборг, А. Перлман, Дж. Холлендер, Таблица изотопо
ИИЛ, М., 1956.
24. Б. П. Никольский, Т. А. Толмачева, Ж. физ. химии, 10, 513, 19
25. R. Douglas, J. Isard, J. Soc. Glass Technol., 33, 289 (T), 1949.
26. М. М. Шульц, Уч. зап. ЛГУ, вып. 169, 80, 1953.

COMPARATIVE STUDY OF THE ELECTRODIC AND EXCHANGE PROPERTIES OF THE GLASS ELECTRODE BY MEANS OF RADIOACTIVE INDICATORS

I. THE BEHAVIOR OF THE SODIUM GLASS ELECTRODE IN SILVER NITRATE SOLUTIONS

E. A. Materova, *V. V. Moiseev* and *S. P. Shmitt-Fogelevich* *(Leningrad)*

Summary

The behavior of the sodium glass electrode in silver nitrate solutions and in mixe solutions of sodium and silver nitrates has been investigated. It has been shown that th sodium glass electrode easily passes over to the silver function and obeys the theoretic relation of the potential to the silver ion activity in the solution. The constant for th exchange of sodium ions from the glass for silver ions from the solution calculated fro electrometric data has a value of the order of 10^3.

By means of the radioactive isotope Ag^{110} the sorption of silver ions by the sodiu glass electrode with time has been studied in relation to the concentration and temper ture of the solution. The results of these experiments permitted of inferences as to th mechanism of the electrode glass interaction with solutions and revealed the importa part played by diffusion in ion exchange in glass.

Based on direct comparison of the electrodic and exchange properties of sodium ele trodic glass the analogy has been shown between the character of the time change i potential of the sodium glass electrode in silver nitrate solutions and the exchange o sodium ions for silver in these solutions.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 4

О ПРИБЛИЖЕННОМ РЕШЕНИИ НЕКОТОРЫХ УРАВНЕНИЙ ВЫСШИХ СТЕПЕНЕЙ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ РАСЧЕТЕ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ

II. АНАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД

А. В. Воронов

В предыдущей статье [1] было показано, что для обратимой химической реак-, изображаемой уравнением:

$$n_1A_1+n_2A_2+\ldots+n_jA_j=m_1B_1+m_2B_2+\ldots+m_iB_i+\ldots, \tag{1}$$

протекающей между эквивалентными количествами реагирующих веществ, расчет пени химического превращения α может быть сведен к решению трехчленных авнений следующих видов:

$$ax^{\nu}+x-1=0 \tag{2}$$

и

$$AX^{n}+X-1=0, \tag{3}$$

которые введены следующие подстановки

$$a=\left(\frac{K}{D}\right)^{1/\Sigma m_i}, \tag{4}$$

$$A=\left(\frac{D}{K}\right)^{1/\Sigma n_j}; \tag{5}$$

$$\nu=\frac{\Sigma n_j}{\Sigma m_i}, \tag{6}$$

$$n=\frac{\Sigma m_i}{\Sigma n_j}; \tag{7}$$

$$\alpha=\frac{\nu(1-x)}{\nu(1-x)+x}, \tag{8}$$

$$\alpha=\frac{X}{X+n-nX}; \tag{9}$$

$$D=\frac{\Pi m_i^{m_i}}{\Pi n_j^{n_j}}\frac{(\Sigma_{n_j})^{\Sigma n_j}}{(\Sigma_{m_i})^{\Sigma m_i}}, \tag{10}$$

— константа химического равновесия реакции, выраженная через равновесные льные доли продуктов реакции N_i и исходных веществ N_j в соответствии с равнением:

$$K=\frac{\Pi N_i^{m_i}}{\Pi N_j^{n_j}}. \tag{11}$$

Во всех вышеприведенных формулах символы произведений П и сумм Σ в случае омогенной реакции распространяются на все участвующие в реакции, т. е. фигури-ующие в (1) вещества.

В случае гетерогенной реакции из этих произведений и сумм исключаются члены, тносящиеся к твердым, а иногда и к жидким веществам в соответствии с правилами, казываемыми химической термодинамикой.

То обстоятельство, что расчет равновесия может быть сведен к двум разным, но лгебраически однотипным уравнениям (2) и (3), в одном из которых, как это вытекает

из сопоставления (4) и (5), коэффициент перед степенью неизвестного всегда $\leqslant 1$, зволяет ограничить задачу аналитического решения указанных уравнений расс рением именно этого случая, причем в дальнейшем изложении будет предполагат что такой случай имеет место для (2), т. е. что именно $a \leqslant 1$.

Так как номографическое решение (2), описанное в [1], значительно менее тр емко, нежели любое аналитическое решение, необходимость в последнем может воз нуть либо в том случае, когда под рукою вообще нет номограммы, либо тогда, к в силу высокой точности исходных данных корень уравнения, отсчитанный по н грамме, признается недостаточно точным. Уточнение его значения выгодно прои дить аналитическим путем.

В математических справочниках [2] и учебниках [3] обычно рекомендуются метода приближенного решения уравнений: линейная интерполяция, итераци метод Ньютона, которые выражаются в сравнительно простых алгоритмах (форму приближения), но и обладают невысокой сходимостью. В более специальных моно фиях [4] и обзорных работах [5] можно найти описание значительно большего ч таких методов. Помимо того, в литературе ежегодно выдвигаются новые аналит ские методы, что не является удивительным, так как число таких методов в прин может быть бесконечным, как это было показано еще Е. Шредером в 1870 г. [6].

В связи с изложенным выбор наиболее выгодного метода аналитического р ния (2) является нелегкой задачей, при решении которой приходится учитыва сходимость метода, которая для многих итерационных процессов недавно дово подробно была рассмотрена Г. С. Салеховым и М. А. Мертвецовой [5]. С другой роны, здесь приходится считаться и с трудоемкостью вычислений, которая обычно растает по мере возрастания сходимости алгоритмов.

Для отыскания наименее трудоемкого пути аналитического реше (2) было довольно подробно исследовано свыше 20 различных мето Учитывая цели данной работы, здесь невозможно входить в подроб оценку пригодности каждого из этих методов. Поэтому в дальнейшем п робно излагается лишь путь решения (2), найденный наиболее выгодн

Определение грубого значения корня

Первой стадией аналитического решения является определение гр приближенного значения корня x_0, которое в дальнейшем последовате но уточняется, т. е. находятся значения его x_1, x_2, $x_3, \ldots$, $x_i \ldots$, x_{i+1}, пос пенно приближающиеся к истинному значению искомого корня χ. П этом, в случае использования для целей приближения алгоритмов высок сходимости, часто уже первое приближение x_1 дает корень уравнен с точностью, достаточной для практических целей, если только исход приближенное значение корня x_0 было определено не слишком гру В противном случае выгоднее предварительно уточнить слишком груб значение корня при помощи подходящего простого итерационного п цесса и затем уже переходить к определению практически точного значен корня путем приближения при помощи алгоритма высокой сходимост

Как было показано ранее [1], из всех корней (2), т. е. $ax^\nu + x - 1 =$ физический смысл имеет лишь один корень, имеющий значение, лежащ между 0 и 1. В качестве грубого значения этого корня можно было бы пр нять истинный корень линейного уравнения $ax_0 + x_0 - 1 = 0$, т. величину

$$x_0 = \frac{1}{1+a}. \qquad (1$$

Однако очевидно, что при значениях ν, существенно отличающихся единицы, определенный таким образом корень (2) будет чрезмерно гру Поэтому здесь рекомендуется предварительно уточнить его значен путем однократного приближения при помощи особой нижеописанной гиперболической функции, что приводит для уточненного грубого кор x_0 к следующим выражениям:

$$x_0 = (1+a)^{-(1+a)/(1+\nu a)} \qquad (1$$

или

$$\lg x_0 = -\frac{1+a}{1+\nu a} \lg (1+a). \qquad (1$$

Определение значения грубого корня x_0 по (13) или (14) следует произ-дить лишь при значениях $a \leqslant 1$, так как при $a > 1$ сходимость данного тода оказывается невысокой. В последнем случае выгоднее перейти (2) к (3), определяя здесь X_0 по-прежнему по (13) или (14), но подстав-я в эти формулы вместо a и ν, соответственно, A и n.

Происхождение (13) можно объяснить следующим образом.

Искомый корень (2) можно рассматривать как абсциссу точки пересечения пара-лы $f(x) = ax^\nu + x - 1$ с осью абсцисс. Любое приближенное значение корня x_i кже можно рассматривать как абсциссу некоторой точки, лежащей на оси абсцисс лизи предыдущей точки. Проведем через указанную точку с абсциссой x_i гипер-лическую кривую, касающуюся оси абсцисс и выражаемую уравнением

$$F(x) = \frac{C_i}{x^{\mu_i}} + x - 1.$$

Параметр C_i и степень μ_i в этом уравнении легко определяются из системы авнений: $F(x_i) = 0$ и $F'(x_i) = 0$ и оказываются равными

$$\mu_i = \frac{x_i}{1 - x_i}, \tag{15}$$

$$C_i = (1 - x_i)\, x_i^{x_i / (1 - x_i)}. \tag{16}$$

качестве следующего приближения к корню принимается абсцисса x_{i+1} точки ересечения гиперболы $F(x)$ с параболой $f(x)$, определяемая из уравнения

$$F(x_{i+1}) = f(x_{i+1})$$

и

$$\frac{C_i}{x_{i+1}^{\mu_i}} + x_{i+1} - 1 = ax_{i+1}^\nu + x_{i+1} - 1.$$

Решение этого уравнения с учетом (15) и (16) приводит к алгоритму

$$x_{i+1} = \left[\frac{\mu_i^{\mu_i}}{a\,(1 + \mu_i)^{1+\mu_i}}\right]^{1/(\nu+\mu_i)}, \tag{17}$$

μ_i определяется из (15).

Подстановка вместо x_i в (15) и (17) значения x_0 из (12) приводит к (13), где $_1 = x_0$.

Понятно, возможны иные пути уточнения x_0. Так, например, использование оритма Ньютона приводит для уточненного значения грубого корня x_0 к муле

$$x_0 = \frac{(1 + a)^\nu + (\nu - 1)\, a}{(1 + a)^\nu + (1 + a)\, \nu a}, \tag{18}$$

ользование которой требует, однако, в $1^1/_2 - 2$ раза большего объема вычисли-ьной работы, нежели использование (13). Притом при значениях a, близких к нице и $\nu \gg 1$, формула (18) дает приближение к истинному корню заметно худ-, нежели (13).

Метод быстрого приближения грубого корня к его истинному значению

Если значение грубого корня уравнения достаточно близко к истин-му значению этого корня, что для (2) оказывается справедливым при ределении x_0 по способу, описанному выше, то дальнейшее приближение го корня во многих отношениях выгодно производить по методу, впер-е разработанному еще в 1882 г. В. П. Максимовичем [7] и недавно вь выдвинутому с незначительными изменениями Кальво-Карбоне- [8].

В этом методе разность между искомым корнем уравнения χ и е грубым значением x_0 представляется в виде бесконечного сходящего ряда:

$$\chi - x_0 = -f(x_0)\left(\frac{dx}{dy}\right)_{x=x_0} + \frac{[f(x_0)]^2}{2!}\cdot\left(\frac{d^2x}{dy^2}\right)_{x=x_0} + \ldots$$

$$\ldots + (-1)^n \frac{[f(x_0)]^n}{n!}\left(\frac{d^nx}{dy^n}\right)_{x=x_0} + \ldots, \quad (1$$

где применительно к решению (2)

$$y = f(x) = ax^\nu + x - 1, \quad (2$$

$$f(x_0) = ax_0^\nu + x_0 - 1. \quad (2$$

Практически, учитывая сходимость ряда, ограничиваются конечн числом членов в правой части (19). В данном случае достаточным являет использование трех таких членов. Понятно, что при таком ограничен ряда в левой части (19) вместо χ получится лишь приближенное значен корня x_1. В результате, после замены в правой части производных обра ной функции производными прямой функции (19) преобразуется в алг ритм

$$x_1 = x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)} - \frac{[f(x_0)]^2 f''(x_0)}{2[f'(x_0)]^3} - \frac{[f(x_0)]^3\{3[f''(x_0)]^2 - f'(x_0)f'''(x_0)\}}{6[f'(x_0)]^5}, \quad (2$$

где в применении к решению (2), согласно (21),

$$f(x_0) = ax_0^\nu + x_0 - 1,$$

а производные имеют следующие значения:

$$f'(x_0) = a\nu x_0^{\nu-1} + 1, \quad (2$$

$$f''(x_0) = a\nu(\nu-1)x_0^{\nu-2}; \quad (2$$

$$f'''(x_0) = a\nu(\nu-1)(\nu-2)x_0^{\nu-3}. \quad (2$$

Можно придать (22) более простой и удобный для вычислений ви введя следующие вспомогательные функции:

$$\varphi_0 = \frac{f(x_0)}{f'(x_0)}, \quad (2$$

$$\varphi_0'' = \frac{f''(x_0)}{f'(x_0)}, \quad (2$$

$$\varphi_0''' = \frac{f'''(x_0)}{f'(x_0)}, \quad (2$$

при помощи которых (22) приобретает форму

$$x_1 = x_0 - \varphi_0 - \frac{\varphi_0^2\varphi_0''}{2} - \frac{\varphi_0^3[3(\varphi_0'')^2 - \varphi_0''']}{6}. \quad (2$$

Использование в (22) и (29) более трех членов разложения нераци нально, так как последующие члены в развернутом виде оказывают очень громоздкими. * Если бы даже найденное по (29) первое приближен

* Применительно к обозначениям в (29) эти члены имеют вид:

4-й член: $-\frac{\varphi_0^4}{24}[15(\varphi_0'')^3 - 10\varphi_0''\varphi_0''' + \varphi_0^{IV}]$,

5-й член: $-\frac{\varphi_0^5}{120}[105(\varphi_0'')^4 - 105(\varphi_0'')^2\varphi_0''' + 10(\varphi_0''')^2 + 15\varphi_0''\varphi_0^{IV} - \varphi$ $\quad {}^{IV} = \frac{f^{IV}}{'(}$

и $\varphi_0^V = \frac{f^V(x_0)}{f'(x_0)}$.

было признано недостаточно точным, его можно уточнить повторным применением (29), т. е. используя (29) в качестве алгоритма для последовательного приближения.

Практически же при решении (2) с использованием x_0, найденного по (3), уже однократное прближение по (29) дает результаты настолько точные, что далеко не всегда является необходимым использование всех членов разложения в правой части (29).

В табл. 1 и 2 для различных значений ν и a в (2) приведены значения корней χ и погрешности $\Delta_k = x_1 - \chi$, получающиеся при вычислении этих корней по (29) с использованием различного числа членов разложения k, причем $\Delta_0 = x_0 - \chi$.

Таблица 1

ν	9	5	5	5	3/2	3/2	3/2
a	1	1	0,5	0,1	1	0,5	0,1
$10^6\chi$	824301	754877	817471	930314	569840	704402	912792
$10^6\Delta_0$	46250	38824	23018	2179	17369	2021	74
$10^6\Delta_1$	6509	2405	681	2	5	1	0
$10^6\Delta_2$	1060	183	22	0	0	0	
$10^6\Delta_3$	160	14					

Таблица 2

ν	1/9	1/5	1/5	1/5	2/3	2/3	2/3
a	1	1	0,5	0,1	1	0,5	0,1
$10^6\chi$	175699	245122	555469	902041	430160	631837	806345
$10^6\Delta_0$	111475	69858	19806	279	5115	1883	43
$10^6\Delta_1$	—6510	—2404	—38	0	—5	0	0
$10^6\Delta_2$	—1061	—182	—1				
$10^6\Delta_3$	—160	—13					

Из приведенных таблиц видно, что погрешность в определении корня возрастает по мере возрастания a и по мере удаления значения ν от единицы. Однако, даже при $a = 1$ и при значениях ν, равных 9 и 1/9, не встречающихся в практике расчета химических равновесий, погрешность не превышает двух единиц в четвертой значащей цифре результата.

Из таблиц также видно, что при расчетах практического характера по мере уменьшения коэффициента a и приближения степени ν к единице можно переходить к использованию в (29) лишь части членов разложения, что существенно снижает трудоемкость вычислений. А при значениях $0{,}1 \leqslant \nu \leqslant 3/2$ уже грубый корень x_0, вычисленный по (13), содержит относительную погрешность меньшую 0,01%, и потому здесь обычно нет нужды в дальнейшем приближении.

Полезно обратить внимание на следующие особенности (29).

Использование в этом алгоритме только первого члена разложения обращает его в известный алгоритм Ньютона:

$$x_1 = x_0 - \varphi_0 = x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)}. \tag{30}$$

Можно показать, что использование (29) с двумя членами разложения, т. е. в виде

$$x_1 = x_0 - \varphi_0 - \frac{\varphi_0^2 \varphi_0''}{2}, \tag{31}$$

равносильно приближению к корню по касательной параболе $F(x) = \pm\sqrt{mx+k}+$ в которой параметры m, k и l определяются из условий касания 2-го порядка.

В связи с этим следует указать, что для целей приближения к корню (2) мо быть предложены различные касательные кривые с касанием 2-го порядка и да с касанием 3-го порядка, однако среди них не удалось найти таких, которые облада бы очевидным преимуществом перед методом В. П. Максимовича.

Заслуживает внимания рекомендованное и исследованное Г. С. Салеховым использование касательной гиперболы $w(x) = \dfrac{x+m}{kx+l}$ с касанием 2-го поряд приводящее к довольно простому алгоритму:

$$x_1 = x_0 - \frac{2f(x_0)f'(x_0)}{2[f'(x_0)]^2 - f(x_0)f''(x_0)}.$$

Применительно к решению (2) при значениях $\nu > 1$ этот алгоритм обеспечив более высокую сходимость итерационного процесса, нежели (31). Однако, при ν - он уже уступает последнему.

При всем том нужно еще иметь в виду, что прибавление к (31) еще одного чл разложения, т. е. переход от (31) к (29), при небольшом усложнении расчета ср обеспечивает более высокую сходимость при всех значениях ν, нежели это имеет сто при использовании (32) и многих других алгоритмов, основанных на примене касательных 2-го порядка.

Оценка точности приближенного корня и практика расчета степени химического превращения

При определении приближенного корня x_1 по (29), согласно ука ниям, данным выше, абсолютная погрешность в значении этого ко оказывается всегда значительно меньшей, чем абсолютная величина следнего вычисленного члена разложения в (29), что обусловлено силь сходимостью ряда В. П. Максимовича и подтверждается числовыми д ными табл. 1 и 2.

Более определенные заключения о величине погрешности в x_1 мож получить на основе использования метода простой итерации.

Преобразуя (2) к двум следующим формам:

$$x = 1 - ax^{\nu} \quad \text{и} \quad x = \left(\frac{1-x}{a}\right)^{1/\nu}$$

и применяя к ним теорию метода простой итерации [2, 3 и др.], мож получить два алгоритма, каждый из которых применим для итера т. е. для приближения к корню (2) лишь при соблюдении определен указанных ниже условий.

Введем функцию, определяемую уравнением

$$\phi(\nu) = \frac{1}{\nu+1} \cdot \left(\frac{\nu+1}{\nu}\right)^{\nu}.$$

Можно показать, что при наличии достаточно резко выражен неравенства

$$a < \phi(\nu)$$

для простой итерации применим следующий алгоритм:

$$x_{i+1} = 1 - ax_i^{\nu}.$$

Если же соблюдается достаточно резкое неравенство

$$a > \phi(\nu),$$

то для итерации следует применять другой алгоритм;

$$x_{i+1} = \left(\frac{1-x_i}{a}\right)^{1/\nu}.$$

Хотя алгоритмы (35) и (37) и могут быть использованы для целей приближения к корню, однако сходимость этих итерационных процессов значительно ниже, чем у метода В. П. Максимовича. Поэтому такое использование их может иметь практический смысл только в тех случаях, когда требуется лишь небольшое уточнение значения корня, найденного иным путем, например, при помощи номограммы. Здесь же алгоритмы (35) и (37) рекомендуются главным образом не для целей приближения, а для оценки точности найденного корня.

Такая оценка основывается на том обстоятельстве, что два последовательных значения корня x_i и x_{i+1}, фигурирующие в (35) или в (37), всегда располагаются по обе стороны от истинного значения корня χ. Отсюда видно, что для абсолютной погрешности Δ приближенного корня x_i, найденного тем или иным путем, например, по номограмме или по методу В. П. Максимовича, справедливо соотношение

$$\Delta < |x_i - x_{i+1}|, \tag{38}$$

где x_{i+1} вычисляется по (35) или (37). Предпочтительнее, однако, использовать тот из этих двух алгоритмов, для которого соблюдается соответствующее условие (34) или (36), так как при этом границы погрешности определяются более узко.

В том случае, когда имеет место точное или приближенное равенство

$$a \approx \phi(\nu), \tag{39}$$

для определения погрешности Δ по (38) примерно с равным успехом можно пользоваться любым из алгоритмов (35) или (37), хотя непосредственно для итерации в этом случае ни один из них не применим вследствие несходимости итерационного процесса либо очень низкой сходимости его. При желании можно, однако и для условия (39) получить алгоритм с приличной сходимостью, если в качестве очередного приближения принять полусумму двух последовательных значений корня, определяемых по (35) или (37). Это приводит в случае использования, например (35), к алгоритму

$$x_{i+1} = {}^1/_2\,(x_i + 1 - ax_i^\nu), \tag{40}$$

причем для абсолютной погрешности находимого таким путем приближенного значения корня x_{i+1} справедливо соотношение

$$\Delta < {}^1/_2\,|x_i - 1 + ax_i^\nu|. \tag{41}$$

В заключение докажем справедливость условий (34) и (36) для алгоритмов (35) и (37), что можно сделать следующим образом.

Введем в (2) вместо x искомый корень χ, что дает

$$a\chi^\nu + \chi - 1 = 0, \tag{42}$$

откуда

$$\chi = 1 - a\chi.$$

Согласно теории процесса итерации [2] алгоритм (35)

$$x_{i+1} = 1 - ax_i^\nu = F(x_i)$$

обеспечивает приближение к корню χ в том случае, если для абсолютного значения первой производной функции $F(x)$ в интервале x от x_i до χ соблюдается условие

$$|F'(x)| = |-a\nu x^{\nu-1}| = a\nu x^{\nu-1} < 1,$$

которое является неудобным для практического использования, так как значение χ заранее неизвестно. Можно, однако, это условие при значениях x_i, достаточно близких к χ, считать практически эквивалентным условию

$$|F'(\chi)| = a\nu\chi^{\nu-1} < 1, \tag{43}$$

если полагать, что в (43) неравенство достаточно резко выражено. Действительн в этом случае замена χ в (43) на близкое к нему x_i не может нарушить рез выраженного неравенства.

В том случае, когда вместо (43) наблюдается достаточно резко выраженное н равенство обратного направления, т. е.

$$|F'(\gamma)| = a\nu\chi^{\nu-1} > 1, \quad (4$$

последовательные значения x_{i+1}, вычисляемые по (35), оказываются расходящими по отношению к χ. Поэтому для осуществления приближения к корню здесь нес ходимо перейти от (35) к обратной функции $x_i = F(x_{i+1}) = 1 - ax_{i+1}^{\nu}$, откуда ло ко получается уже приведенный ранее алгоритм (37).

Рассмотрим теперь случай, когда соблюдается равенство

$$|F'(\chi)| = a\nu\chi^{\nu-1} = 1. \quad (4$$

Тут ни один из алгоритмов (35) и (37) не обеспечивает приближения к корню, чем, однако, и нет нужды, так как корень χ здесь легко определяется. Действ тельно, из (45) следует $\chi^{\nu} = \chi / a\nu$. Введя это значение χ^{ν} в (42), получаем уравн ние 1-ой степени $\frac{\chi}{\nu} + \chi - 1 = 0$, решение которого дает корень:

$$\chi = \frac{\nu}{\nu + 1}. \quad (4$$

Подставляя теперь это значение χ в (45), получим

$$a\nu\left(\frac{\nu}{\nu+1}\right)^{\nu-1} = 1,$$

откуда $a = \frac{1}{\nu+1}\left(\frac{\nu+1}{\nu}\right)^{\nu}$ или, с учетом (33),

$$a = \psi(\nu). \quad (4$$

Таким образом, здесь доказана эквивалентность (45) и (47).

Выясним теперь, что произойдет с обоими этими уравнениями, если в (42) пр неизменном значении ν изменится значение коэффициента a, что вызовет, очевидн также изменение значения χ. Для этого продифференцируем уравнение

$$|F'(\chi)| = a\nu\chi^{\nu-1} \text{ по } a:$$

$$\left[\frac{\partial |F'(\chi)|}{\partial a}\right]_{\nu} = \nu\chi^{\nu-1} + a\nu(\nu-1)\chi^{\nu-2}\left(\frac{\partial\chi}{\partial a}\right)_{\nu}. \quad (4$$

Из (42) находим: $a = (1-\chi)/\chi^{\nu}$ и $(\partial a/\partial\chi)_{\nu} = -[\chi + \nu(1-\chi)]/\chi^{\nu+1}$ или $(\partial\chi/\partial a)_{\nu} = -\chi^{\nu+1}/[\chi + \nu(1-\chi)]$. Подставляя эти значения a и $(\partial\chi/\partial a)_{\nu}$ в (48), после небол ших преобразований получим

$$\left[\frac{\partial |F'(\chi)|}{\partial a}\right]_{\nu} = \frac{\nu\chi^{\nu-1}}{\chi + \nu(1-\chi)} > 0, \quad (4$$

так как всегда $\nu > 0$ и $0 < \chi < 1$.

Из (49) следует, что уменьшение коэффициента a при неизменном ν вызывает уменьшение $|F'(\chi)|$, но в таком случае уравнение (45) обращается в неравенст (43), т. е. $|F'(\chi)| = a\nu\chi^{\nu-1} < 1$. С другой стороны, очевидно, что уменьшение a п неизменном ν обращает и (47) в неравенство (34), т. е. в $a < \psi(\nu)$. Таким образо оба эти неравенства являются эквивалентными в том смысле, что (34), подроб (43), может служить условием, определяющим пригодность алгоритма (35) для и рации, что и требовалось доказать.

Аналогично, рассматривая случай увеличения коэффициента a, можно доказа эквивалентность неравенств (36) и (44), и, следовательно, применимость (36) в к честве условия, определяющего пригодность алгоритма (37) для итерации.

Практика аналитического расчета степени химического превращен лучше всего поясняется следующими примерами.

Задача 1. Определить степень конверсии метана в эквивалентн смеси его с водяным паром при температуре 800° С и общем давл нии $P = 1$ *ата*, полагая, что здесь протекает реакция: $CH_4 + 2H_2O = 4H_2$

CO_2, для которой, согласно спектроскопическим данным, константа новесия

$$K_p = \frac{p^4_{H_2} p_{CO_2}}{p_{CH_4} p^2_{H_2O}} = 0{,}1260.$$

Решение.

1) Так как $K = K_p P^{\Sigma n_j - \Sigma m_i}$ и $P = 1$, то $K = K_p = 0{,}1260$.

2) По (10) определяем $D = \frac{4^4\ 1^1}{1^1\ 2^2} \frac{3^3}{5^5} = 0{,}55296$.

ким образом, $D > K$ и для решения задачи используем (2).

3) Определяем a из (4) и ν из (6):

$$a = \left(\frac{0{,}1260}{0{,}55296}\right)^{0{,}2} = 0{,}7439_4; \quad \nu = \frac{3}{5} = 0{,}6.$$

едовательно, решению подлежит уравнение: $0{,}7439_4\, x^{0{,}6} + x - 1 = 0$.

4) Определяем грубый корень этого уравнения по (14):

$$\lg x_0 = \bar{1}{,}7087_{76}, \text{ откуда } x_0 = 0{,}5114_{18}.$$

5. Определяем первое приближение x_1 по (29), отбрасывая последний член , так как степень $\nu = 0{,}6$ не сильно отличается от единицы. Предвательно вычисляем вспомогательные функции по (21), (23), (24), (26) и (27): $_0) = 0{,}0089_{27}$; $f'(x_0) = 1{,}5836_{82}$; $f''(x_0) = -0{,}4565_{21}$; $\varphi_0 = 0{,}0056_{37}$; $= -0{,}2882_{66}$, откуда по (29) $x_1 = 0{,}5114_{18} - 0{,}0056_{37} + 0{,}000005 = 0{,}5057_{86}$.

6) Как видно из величины последнего вычисленного члена (29), абсолютчисто математическая погрешность найденного корня $\Delta_{мат} \ll 0{,}000005$, значительно меньше погрешности в нем, обусловленной неточностью одных данных, порядка $\Delta_{исх} = 0{,}0001$. Хотя, таким образом, и нет бходимости в уточнении величины математической погрешности в x_1 помощи простой итерации, поучительно все же воспользоваться ледней для проверки хотя бы отсутствия вычислительных ошибок редыдущем расчете. Для этого по (33) вычисляем $\psi(\nu) = 1{,}1258$ и замеим, что $a = 0{,}7439 < 1{,}1258 = \psi(\nu)$, что соответствует условию (34) лгоритму итерации (35). Подставляя в последний $x_i = x_1 = 0{,}5057_{86}$, учаем $x_{i+1} = x_2 = 0{,}5057_{85}$. Отсюда, согласно (38), математическая решность в x_1 равна $\Delta < |x_1 - x_2| = 1 \cdot 10^{-6}$, что примерно в 100 раз льше погрешности, обусловленной неточностью исходных данных.

7) Учитывая последнее обстоятельство, округляем значение x до 0,5058 о (8) определяем степень конверсии $\alpha = 0{,}3696$.

Задача 2. Определить степень гидрирования толуола в эквивалентной си его с водородом при температуре 300° С и общем давлении $P = 6$ *ата*, тая смесь газов идеальной и полагая, что здесь протекает реак: $C_6H_5CH_3\,(газ) + 3H_2 = C_6H_{12}CH_3\,(газ)$, для которой константа равнове- $K_p = 0{,}05420$.

Решение. Здесь $K = K_p P^{\Sigma n_j - \Sigma m_i} = 0{,}05420 \cdot 6^3 = 10{,}623_2$;

$= \frac{1}{1 \cdot 3^3} \frac{4^4}{1} = 9{,}48148 < 10{,}623_2 = K$. Поэтому для решения задачи следует избрать (3), т. е. $AX^n + X - 1 = 0$.

По (5) и (7) вычисляем $A = 0{,}9719_{75}$ и $n = 1/4 = 0{,}25$, что придает (3) дующий вид: $0{,}9719_{75}\, X^{0{,}25} + X - 1 = 0$.

Грубый корень X_0 и его приближение X_1 вычисляем, соответственно, (14) и (29), внося в эти формулы изменения в обозначениях, соответующие переходу от (2) к (3), и используя в (29) все члены разложения, как степень уравнения $n = 0{,}25$ сильно отличается от единицы.

езультате вычислений получаем: $\lg X_0 = -\frac{1 + A}{1 + nA} \lg(1 + A) = \bar{1}{,}53214_7$, уда $X_0 = 0{,}34052_4$; $f(X_0) = 0{,}0830_{16}$; $f'(X_0) = 1{,}5451_{11}$; $f''(X_0) =$

$= -1{,}2006_{02}$, $f'''(X_0) = 6{,}170_{06}$, $\varphi_0 = 0{,}0537_{28}$; $\varphi_0'' = -0{,}7770_{33}$; $\varphi_0''' = 3{,}993$
$X_1 = 0{,}34052_4 - 0{,}0537_{28} + 0{,}00112_2 + 0{,}000056 = 0{,}2879_{74}$.

Как видно из величины последнего вычисленного члена в прав части (29), здесь $\Delta_{мат} \ll 0{,}000056$, что ниже погрешности, обусловленн неточностью исходных данных, порядка 0,0001. Поучительно все уточнить значение погрешности при помощи итерации.

Здесь $\psi(n) = \frac{1}{n+1}\left(\frac{n+1}{n}\right)^n = 1{,}196 \approx 0{,}9719_{75} = A$, что совпада с условием (39). Поэтому применяем алгоритм (40), вводя в него вместо x_i и n вместо ν, что дает $X_2 = x_{i+1} = {}^1/_2(X_1 + 1 - AX_1^n) = 0{,}2879$ Погрешность в X_2 определяем по (41): $\Delta_{мат} < {}^1/_2|X_1 - 1 + AX_1^n| = 2 \cdot 10$ Из сопоставления значений X_2 и X_1 видно, что погрешность последне менее $4 \cdot 10^{-6}$, что значительно ниже погрешности, обусловленной нето ностью исходных данных. Учитывая последнюю, округляем значен найденного корня до величины 0,2880 и при помощи (9) определяе степень гидрирования толуола $\alpha = 0{,}6180$.

Выводы

1. Разработан сравнительно нетрудоемкий путь приближенного ан литического решения уравнений высших степеней, возникающих при ра чете равновесной степени химического превращения в эквивалентных см сях реагирующих веществ.
2. Указан способ определения погрешности найденного корня.
3. Приведены числовые примеры расчета степени химического превр щения.

Харьковский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступила 1.X.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Воронов, Ж. физ. химии, 31, 1643, 1957.
2. И. Н. Бронштейн и К. А. Семендяев, Справочник по математи ГИТТЛ, М., 1956, стр. 144—146.
3. В. И. Смирнов, Курс высшей математики, т. 1, ГИТТЛ, М. — Л., 19 стр. 449—455.
4. Э. Уиттекер и Г. Робинсон, Математическая обработка результа наблюдений, ГТТИ, М.— Л., 1938, стр. 77—124.
5. Г. С. Салехов и М. А. Мертвецова, Изв. Казанск. филиала АН СС сер. физ.- мат. и техн. наук, вып. 5, 77, 1954.
6. E. Schröder, Math. Annal, 2, 1870.
7. В. П. Максимович, О разложении в ряды функции от корней уравне и о некоторых формулах приближения, Казань, 1882.
8. Carlos Calvo Carbonell, Rev. Real. acad. cient. exact., fis. et nat Madrid, 48, 189, 1954.
9. Г. С. Салехов, Докл. АН СССР, нов. сер., 82, 525, 1952.

ON THE APPROXIMATE SOLUTION OF SOME HIGHER ORDER EQUATIONS ARISING IN CHEMICAL EQUILIBRIUM CALCULATIONS

II. ANALYTICAL METHOD

A. V Voronov (Kharkov)

Summary

Supplementary to the previously described nomographic method an analytical thod is proposed here for the solution of higher order equations arising in calculating equilibrium degree of chemical conversion for a reversible reaction taking place with equivalent mixture of reagents. As in the previous case the problem reduces to the so tion of a three-member equation of the type $ax^\nu + x - 1 = 0$.

Formulas have been proposed for obtaining a rough estimation of the roots of equation and for their subsequent approximation to the true value, the first approxi tion with this method already giving results with an accuracy sufficient for practical poses.

A method has been shown for estimating the error of the approximation obtai for the root and two examples have been given for the analytical calculation of the de of chemical conversion.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕМКОСТИ РТУТНОГО КАТОДА ПО СПАДУ ПОТЕНЦИАЛА ПОСЛЕ ВЫКЛЮЧЕНИЯ ПОЛЯРИЗУЮЩЕГО ТОКА

В. Э. Паст и З. А. Иофа

Одной из наиболее детально изученных электрохимических реакций зляется реакция катодного выделения водорода на ртути. Как было по-азано А. Н. Фрумкиным [1,2], полученные экспериментальные данные о зависимости перенапряжения водорода на ртутном катоде от плотности оляризующего тока и от состава раствора, могут быть объяснены только точки зрения замедленности стадии разряда иона водорода в кислых астворах или молекулы воды в щелочных. Для проверки теории необхо-имо доказать правильность принимаемого допущения о низкой поверх-остной концентрации адсорбированного водорода на ртути.

Методами исследования состояния поверхности электрода, в частности, лектрокапиллярными измерениями [3], измерениями при помощи пере-енного тока [4—6] и измерением скорости падения потенциала после вы-лючения тока [7], удалось действительно показать, что поверхность ртути широком интервале катодных потенциалов практически свободна от ад-орбированного водорода. Представляет интерес расширить область та-их измерений до самых высоких катодных потенциалов. Если адсорби-ованный водород на электроде находится в равновесии с ионами водорода растворе, как это принимается в некоторых теориях водородного пере-апряжения, то заполнение поверхности водородом, находящимся при дан-ом потенциале в равновесии с раствором, должно возрасти с ростом по-енциала катода, и поэтому обнаружение адсорбированных атомов водоро-а при высоких поляризациях должно быть легче, чем при низких.

Измерение емкости электрода при высоких плотностях поляризующего тока по-ривым спада потенциала предъявляет особые требования к измерительной аппара-уре. Как было показано [3], для определения емкости электрода представляет интерес ачальная часть кривой спада, полученная за промежуток времени t, удовлетворяю-ий условию: $2{,}3\ i_0 t \ll Cb$, где i_0 — плотность поляризующего тока, C — емкость лектрода, b — коэффициент в уравнении Тафеля. В соответствии с вышеуказанным словием при $i_0 = 10^{-2}$ А/*см*^{2} требуется определение потенциала электрода в течение $^{-4}$—10^{-5} сек. после размыкания тока. Такие измерения сделались возможными бла-одаря применению электронных приборов.

В совершенствовании экспериментальной техники измерения спада потенциала ерез короткие промежутки времени после прекращения поляризации сыграли работы иклинга и Солта [8]. Н. А. Федотовым [7] были сняты кривые спада потенциала тутного катода при помощи электронного осциллографа для интервала времени в не-колько десятитысячных секунды. В исследуемом интервале плотностей поляризую-его тока от $5 \cdot 10^{-5}$ до $6 \cdot 10^{-3}$ А/*см*^{2} емкость, рассчитанная по кривым спада, имела остоянное значение, равное 18—20 μF/*см*^{2}. Это значение совпадает со значением емко-ти двойного электрического слоя ртутного электрода, полученным другими методами ля более низких катодных потенциалов.

Целью настоящей работы является применение новой осциллографической уста-овки для измерения спада потенциала электрода в короткие промежутки времени $^{-3}$—10^{-5} сек.) после выключения поляризующего тока. В этих измерениях мы пре-ледовали также цель определения емкости ртутного электрода для более высоких лотностей тока, чем это было сделано в ранее опубликованных работах [7]. Некото-ые результаты этого исследования были опубликованы раньше [9].

Экспериментальная часть

Аппаратура и метод измерения. Применяемая в данной рабо осциллографическая установка * дает возможность исследовать быстропротекающи процесс спада потенциала электрода после выключения тока при разных скоростях ра вертки явления во времени в интервале времени t от 10^{-5} до 10^{-2} сек. Для измерени масштаба оси времени на линию развертки накладывается метка времени в виде точе имеются три диапазона меток времени с расстоянием между метками 10^{-3}; $0{,}9 \cdot 10$ и 10^{-5} сек. и соответственно три поддиапазона скоростей развертки.

Изменяющееся во времени напряжение, подаваемое на вход осциллографа, усил вается при помощи четырехкаскадного усилителя с входным сопротивлением 100 μΩ Калибровка оси потенциалов осуществляется при помощи дополнительной схемы позволяющей подавать на вход осциллографа точно известную амплитуду переме ного тока. При максимальном усилении напряжению в 1 mV на входе соответству изображение длиною 10 *мм* на экране осциллографа. Усилитель пропускает без иск жения частоты от 10 до 150 000 *гц*.

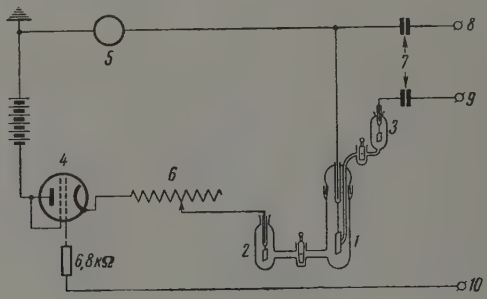


Рис. 1

Осциллограф имеет устройство для задержки начала процесса спада относитель начала развертки: импульс, разрывающий ток поляризации, задерживается на врем равное примерно 10% от длительности развертки. Это исключает возможность потер начальной части кривой спада потенциала.

Синхронизация начала развертки явления во времени и прерывания поляризу щего тока осуществляется в специальной установке.

На рис. 1 приведена схема части установки, служащей для синхронизации начал развертки во времени, осуществления постоянной поляризации электрода и выключ ния тока в цепи. При нажатии кнопки на осциллографе возникающее отрицательн напряжение (около 40 V) после истечения времени задержки подается на сетку лампы разрывателя. Это напряжение запирает лампу, выключая ток, идущий через ячейк (или эквивалентную ячейке схему калибровки). На рис. 1: *1* — исследуемый като *2* — анод, *3* — электрод сравнения, *4* — лампа 6П3, 5 — многопредельный миллиа перметр класса 0,5, *6* — переменное сопротивление для регулировки тока, *7* — п реходные конденсаторы; *8* и *9* — вход осциллографа, *10* — клемма, на которой во никает напряжение, применяемое для выключения тока в цепи.

Все части осциллографа питаются переменным током посредством блока питани в котором размещена основная часть выпрямительных и стабилизирующих устройст Для стабильной работы установки необходимо тщательное экранирование всех ее ч стей. Ячейка и принадлежащие к ней батареи питания, прибор для измерения тока др. помещались в металлический заземленный ящик. Соединения между ячейкой осциллографом, осциллографом и блоком питания были выполнены экранированны проводами.

Осциллограф имеет фотонасадку, снабженную дополнительным затвором, что да возможность снимать несколько кривых на одном кадре пленки. Полученные осци лограммы расшифровывались при помощи измерительного микроскопического ст лика в проходящем свете. Измерения производились с точностью 0,01 *мм*.

Проверка работы установки, в частности проверка калибровки оси времени, прои водилась по измерению спада напряжения разряжающегося конденсатора, включе ного вместо ячейки в схему, указанную на рис. 1. Одна из возможных эквивалентны схем состоит из конденсатора C, параллельно включенного сопротивления R_1 и посл довательно включенного сопротивления R_2.

---

* Основная часть установки—специальный катодный осциллограф был сконстру рован инженером В. И. Процеровым, которому выражаем нашу благодарность за це ные советы при установлении и применении осциллографа.

Напряжение на пластинах конденсатора по прошествии времени t после размы-
ния тока во внешней цепи определяется уравнением

$$U = U_0 e^{-t/R_1 C}, \tag{1}$$

U_0 — напряжение, соответствующее моменту $t=0$. Из уравнения (1) можно рас-
итать емкость конденсатора C, если известны U_0, R_1 (измеряются непосредственно),
также U и t (определяются из кривой спада).

На рис. 2 и 3 даны две кривые спада напряжения конденсатора емкости 2 μF,
зряжающегося на сопротивление 1500 Ω. Расстояние между метками на кривой рис. 2
вно 10^{-5} сек. и на кривой рис. 3—$0{,}9 \cdot 10^{-4}$ сек.

Определение емкости конденсатора по кривой спада напряжения производилось
азных условиях скорости спада, скорости развертки, усиления и при разных зна-
ниях последовательного сопротивления R_2. Условия проверки работы установки
онденсаторными схемами были выбраны так, чтобы они приблизительно соответ-
овали условиям работы с ячейкой.

Рис. 2

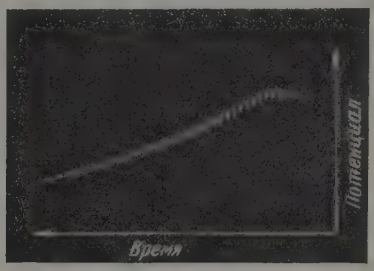


Рис. 3

Результаты определения емкости разряжающегося конденсатора позволяли сде-
ь вывод, что ошибка определения емкости по кривым спада не больше ±4%. Ошибка
зависит от условий измерений в интервале значений постоянной времени CR_1 от
$\cdot 10^{-4}$ до 10^{-1} сек. и отношения R_2/R_1, не превышающих единицы. Значения емкости,
исленные для отдельных точек кривой спада в интервале времени t от 10^{-5} до 10^{-2} сек.,
больше чем на 5% отличаются от среднего значения.

Измерения производились в ячейке, изготовленной из стекла «пирекс»; верхняя
часть, предназначенная для предварительной очистки раствора, была сделана из
бораторного стекла № 23.

Растворы приготовлялись на дважды перегнанной воде. Серная кислота подвер-
ась двукратной перегонке, причем использовалась только средняя фракция. Рас-
ры кислоты перед опытом очищались электролитически на катоде из амальгамиро-
ной меди и адсорбционным способом на большом платинированном платиновом
ктроде при пропускании водорода через раствор.

Все измерения производились в атмосфере водорода.

После погружения исследуемого электрода в ячейку и продувания водорода в те-
ие 3—4 час. через всю ячейку очищенный и освобожденный от кислорода раствор
егонялся давлением водорода из сосуда для очистки в анодную и катодную части
йки, а также в сосуд водородного электрода. При соприкосновении раствора с ка-
ом включался ток в поляризационной цепи. Во время измерения кран, соединяю-
й катодную часть с анодной, был закрыт. Все краны и шлифы были залиты бидестил-
ом. Измерения производились при комнатной температуре.

Потенциал электрода измерялся относительно водородного электрода в том же
творе компенсационным методом. После получения воспроизводимой кривой за-
имости перенапряжения от логарифма плотности тока приступали к измерению
да потенциала после выключения тока. Кривые спада снимались при разных зна-
ниях плотности тока (i_0). Предварительно при каждой плотности тока электрод поля-
овался в течение примерно 5 мин. Для каждого значения i_0 были сняты 3—5 кривых
да. Значения емкости воспроизводились в пределах 10%.

Вычисление емкости электрода по кривой спада
тенциала. При выводе уравнения кривой спада

$$\Delta\eta = b \lg\left(1 + \frac{2{,}3 i_0 t}{Cb}\right) \tag{2}$$

дполагалось [10, 11], что емкость электрода C и коэффициент b в уравнении Та-
я остаются постоянными во всем интервале спада перенапряжения. Возможно, что
требование в условиях наших опытов выполняется недостаточно точно.

В настоящей работе емкость электрода рассчитывалась для разных момент времени после прекращения поляризации по отдельным точкам кривой спада по фо муле:

$$C = \frac{2{,}3 i_0 (t_2 - t_1)}{b} (10^{\Delta\eta_2/b} - 10^{\Delta\eta_1/b})^{-1},$$

где $\Delta\eta_1$ и $\Delta\eta_2$ — значения спада перенапряжения по прошествии времени t_1 и после выключения тока. При выводе уравнения (3) сделано допущение о постоянст C и b в интервале времени от t_1 до t_2, которое выполнено, если $t_2 - t_1$ выбра достаточно малым.

Результаты определения емкости ртути в 1 растворе H_2SO_4. В качестве ртутного электрода использовала амальгамированная медная проволока с рабочей поверхностью 0,10 0,25 *см*². Амальгамированный электрод изготовлялся непосредствен перед каждым опытом. Поведен хорошо амальгамированной ме по отношению к реакции выдел ния водорода аналогично повед нию чистой ртути [12]. Наши и мерения показали, что проце выделения водорода на амалы мированном медном электроде 1 *N* H_2SO_4 характеризуется след ющими значениями констант уравнении Тафеля: a=1,390—1,3 и b = 0,112 V. При сравнен этих результатов с данными З. Иофа и А. Н. Фрумкина [13] ви но, что значение перенапряжен при одинаковой плотности тока наших опытах примерно на 20 ниже, чем на чистой ртути, а х рактер зависимости η_0 от lg i обоих случаях одинаков.

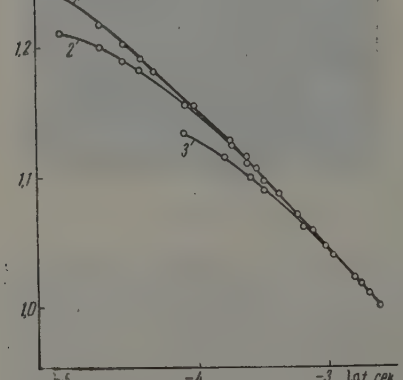


Рис. 4

В таблице приведена часть результатов определения емкос ртутного катода по осциллограммам спада при разных значениях пе напряжения η_0 и плотности поляризуемого тока i_0. Значения C в табл це являются средними из значений емкости, вычисленных для отдельн точек кривой спада.

i_0, A/*см*²	η_0, mV	C, μ F/*см*²	i_0, A/*см*²	η_0, mV	C, μ F/*см*
$1{,}25 \cdot 10^{-1}$	1298	16,8	$1{,}96 \cdot 10^{-3}$	1084	18,6
$1 \cdot 10^{-1}$	1286	16,9	$8 \cdot 10^{-4}$	1040	17,4
$9{,}8 \cdot 10^{-2}$	1283	18,0	$8 \cdot 10^{-4}$	1040	18,0
$7{,}8 \cdot 10^{-2}$	1272	18,2	$4{,}2 \cdot 10^{-4}$	1008	18,5
$2{,}65 \cdot 10^{-2}$	1212	17,6	$2 \cdot 10^{-4}$	975	17,4
$1{,}22 \cdot 10^{-2}$	1173	17,4	$2 \cdot 10^{-4}$	975	16,8
$4 \cdot 10^{-3}$	1118	17,4			

Из полученных результатов можно сделать заключение, что емко ртутного катода в интервале перенапряжений от 0,975 до 1,30V равняе в среднем 17,7 μ F/*см*² с колебанием в пределах ±1μ F/*см*². Она не зави от плотности поляризующего тока в интервале i_0 от $2 \cdot 10^{-4}$ до $1{,}25 \cdot 1$ A/*см*². Значения емкости, полученные для отдельных моментов врем

осле выключения тока, остаются постоянными в интервале t от 10^{-5} $3 \cdot 1^{-3}$ сек.

На рис. 4 изображены некоторые кривые спада в координатах η_t — $\lg t$, е η_t означает величину перенапряжения через t сек. после размыкания ка. В интервале t, использованном в настоящей работе, только при достаочно высоких плотностях тока достигается область линейной зависимоти η_t от $\lg t$. Линейные участки этих кривых совпадают между собой, неависимо от значений i_0. Наклон кривой в линейной области, как видно рис. 4, близок к наклону кривой перенапряжения и составляет 0,11 V.

Обсуждение результатов

В условиях, рассматриваемых в данной работе, спад потенциала после ключения тока определяется электрохимическими процессами, протеающими на электроде после прекращения поляризации.

Омическое падение потенциала в растворе между поверхностью электда и капилляром электролитического мостика очень быстро исчезает осле размыкания цепи. Скорость исчезновения омического компонента отенциала может быть вычислена — она равняется скорости спада наряжения конденсатора с емкостью $C' = \frac{1}{9 \cdot 10^{11}} \frac{D}{4\pi h}$, замкнутого на сопротивление $R = h/\varkappa$, где D — диэлектрическая постоянная раствоа, $\varkappa$ — удельная электропроводность раствора, h — расстояние между оверхностью электрода и капилляром электролитического мостика. Изменение омического компонента потенциала со временем после выключения ка определяется уравнением:

$$\Delta\varphi_t = \Delta\varphi_0 e^{-t/RC'} = \Delta\varphi_0 e^{-9 \cdot 10^{11}(4\pi\varkappa/D)t}, \qquad (4)$$

е $\Delta\varphi_0$ и $\Delta\varphi_t$ — величины омического падения потенциала до выключеия и за t сек. после выключения тока. Принимая для $1N$ H_2SO_4, $\varkappa =$ $0{,}2\ \Omega\ см^{-1}$, $D = 80$, расчет времени практически полного падения $\Delta\varphi_0$ уравнению (4) дает величину примерно 10^{-10} сек. Непосредственными мерениями также показано [14], что омическое падение потенциала хорошо проводящем электролите исчезает за промежуток времени $< 5 \cdot 10^{-8}$ сек. Следовательно, спад омической составляющей потенциала е может влиять на рассматриваемый нами участок кривой спада потенциала, начинающийся с первой точки — отметки времени на осциллоамме.

Изменения концентрации раствора у поверхности электрода во время мерения кривых спада не могли влиять на полученные результаты, так к в условиях наших опытов, судя по кривой перенапряжения, концентционной поляризацией по ионам водорода при прохождении тока можно ло пренебречь.

Основное значение для определения зависимости потенциала от времени в данном случае имели изменения заряда двойного электрического оя и количество адсорбированных атомов водорода на поверхности ектрода после выключения тока. Величина C, вычисляемая по кривой ада, характеризует состояние поверхности электрода под током, она ет представление не только о накоплении зарядов в двойном слое, но и накоплении на поверхности вещества (атомарного водорода), могущего условиях опыта стать источником зарядов.

Если изменение потенциала после выключения тока обусловливается лько изменением числа зарядов двойного слоя, то измеряемая величина ляется емкостью двойного электрического слоя $C_1 = \partial Q/\partial\varphi$, где ∂Q — менение заряда двойного слоя и $\partial\varphi$ — соответствующее изменение понциала электрода. Если же на электроде под током имеется атомарный дород, находящийся при заданном потенциале в равновесии с ионами водо-

рода в растворе, то в измеряемую величину C входит емкость по адсорбир ванному водороду $C_2 = -F\partial[\mathrm{H}]\,\partial\varphi$, где $\partial[\mathrm{H}]$ — изменение поверхнос ной концентрации адсорбированного водорода в г-атомах. Емкость вод родной обкладки намного превышает емкость двойного слоя. Из опы следует, что C_1 равняется примерно 17 μF/*см*² [4—6], а C_2 составля 1 500—2 000 μF/*см*² [15,16].

Для ртутного электрода в 1*N* H_2SO_4 нами была получена величи емкости в среднем 17,7 μF/*см*². Она оставалась практически постоянн в рассматриваемом интервале потенциалов и времени. Это свидетельству о том, что спад перенапряжения после выключения тока в этом случ обусловлен только разрядом ионов двойного слоя и что на поверхнос электрода при поляризации не накапливается адсорбированный водор в количестве, доступном определению данным методом. Из наших измер ний следует, что даже при перенапряжении 1,3 V заполнение поверхнос ртути, т. е. отношение поверхностной концентрации атомарного водоро в предельно возможной концентрации не превышает двух-трех тысячны так как появление атомов водорода в более высокой концентрации приве бы к заметному возрастанию емкости по сравнению с емкостью ртути, п верхность которой свободна от адсорбированного водорода.

Из уравнения (2) следует, что при

$$\frac{2{,}3 i_0 t}{Cb} \gg 1,$$

$$\eta_t = a - b \lg \frac{2{,}3t}{Cb},$$

где a — константа в уравнении Тафеля [3, 10]. Если выполнено услов [5], то кривая спада потенциала, описываемая уравнением (2), в коорд натах η_t — $\lg t$ оказывается прямой с наклоном, равным коэффициенту в уравнении Тафеля. Кривая спада в области прямолинейной зависимос между η_t и $\lg t$ не должна зависеть от плотности поляризующего тока если величины a, b и C остаются постоянными в рассматриваемом и тервале значений η_t.

Как видно из кривых спада потенциала, приведенных на рис. 4, выр жение (6) действительно подтверждается на опыте, что доказывает правил ность основного уравнения спада перенапряжения после выключения ток

В заключение выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за вн мание и ценные указания при проведении настоящей работы.

Выводы

1. Разработана методика определения потенциала электрода чер короткие промежутки времени после выключения поляризующего то при помощи осциллографической установки.

2. Емкость ртутного катода в 1 *N* H_2SO_4, вычисленная из кривой спад равняется 17,7$\pm$1 μF/*см*² видимой поверхности. Она остается практиче ки постоянной в рассматриваемом интервале перенапряжений от 0,9 до 1,30 V.

3. Показано, что результаты измерения свидетельствуют об отсутств адсорбированного водорода в количестве, доступном определению, на п верхности катодно поляризованной ртути даже при высоких перенапряж ниях.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
2.X.1957

ЛИТЕРАТУРА

. А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, **10**, 568, 1937.
. А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, **24**, 244, 1950.
. А. Н. Фрумкин, Acta phys. chim. URSS, **18**, 23, 1943.
. М. А. Проскурнин и А. Н. Фрумкин, Trans. Faraday Soc., **31**, 110, 1935.
. Т. И. Борисова и М. А. Проскурнин. Acta phys. chim. URSS, **4**, 819, 1936.
. D. C. Grahame, J. Amer. Chem. Soc., **63**, 1207, 1941; **68**, 301, 1946; Chem. Rev., **41**, 44, 1947; J. Electrochem. Soc., **98**, 343, 1951.
. Н. А. Федотов, Ж. физ. химии, **25**, 3, 1951.
. A. Hickling, Trans. Faraday Soc., **33**, 1540, 1937; A. Hickling a. F. Salt, Trans. Faraday Soc., **36**, 1226, 1940; **37**, 450, 1941.
. В. Э. Паст и З. А. Иофа, Докл. АН СССР, **106**, 1050, 1956.
. G. Armstrong a. J. A. V. Butler, Trans. Faraday Soc., **29**, 1261, 1933.
. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, и Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов. Изд-во МГУ, Москва, 1952.
. J. O.' M. Bockris, Chem. Rev., **43**, 525, 1948.
. З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, **18**, 268, 1944.
. H. Fischer, M. Sept und G. Morlock, Z. Elektrochem., **59**, 440, 1955.
. А. Н. Фрумкин и А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР, 773, 1936;
А. И. Шлыгин и А. Н. Фрумкин, Acta phys. chim. URSS, **3**, 791, 1935.
. П. И. Долин и Б. В. Эшлер, Ж. физ. химии, **14**, 886, 1940.

DETERMINATION OF THE CAPACITY OF THE MERCURY CATHODE FROM THE FALL IN POTENTIAL AFTER SHUTTING OFF THE POLARIZATION CURRENT

V. E. Past **and** ***Z. A. Iofa*** *(Tartu)*

Summary

A procedure has been developed for determining by means of an oscillographic angement the potential of an electrode within short time intervals after shutting off polarization current. The arrangement has been used to study the state of a mercury face during cathodic polarization in a 1 N H_2SO_4 solution.

The capacity of the mercury cathode as calculated from the oscillograms of the ential drop equals $17.7 \pm 1\mu$ F/cm² (visible surface). The capacity of the electrode reins practically constant over the overvoltage range 0.975 to 1.30 V and the time erval, from the moment of shutting off the current, of 10^{-5} to 3.10^{-3} sec. The results the measurements bear evidence of the absence even at high overvoltages of adsorbed lrogen on the mercury surface in amounts capable of detection by this method.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

УРАВНЕНИЕ ДЛЯ СКОРОСТИ ИСПАРЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ В УСЛОВИЯХ ВЫНУЖДЕННОЙ КОНВЕКЦИИ

И. П. Бударов

Если исходить из подобия процессов передачи тепла и масси, то ск рость испарения жидкостей с плоской поверхности может быть выраже [1] следующим уравнением в общем виде

$$\frac{dG}{d\tau} = \mathrm{Nu}\, DH\,(\rho_п - \rho_0),$$

где dG — вес испаренного вещества за время $d\tau$; Nu — критерий Н сельта; D — коэффициент диффузии паров, *м²/час*; H — ширина повер ности испарения в направлении, перпендикулярном движению возду $\rho_п$ и ρ_0 — концентрация паров вещества соответственно у поверхнос испарения и в окружающем воздухе, *г/л*.

Данное уравнение пригодно для количественной оценки кинетики и парения любого вещества как в спокойную, так и в движущуюся сред если известен для этих условий критерий Нуссельта.

Для случая вынужденной конвекции Nu является сложной функци критериев Рейнольдса Re и Прандтля Pr. Обычно этой зависимос придают вид степенной функции

$$\mathrm{Nu} = K\,\mathrm{Re}^n\mathrm{Pr}^m.$$

Согласно имеющимся опытным данным по тепло- и массообмену, по затель m при критерии Прандтля колеблется от 0,33 до 0,44. В средн принимают среднее значение $m = 0{,}33$.

На основании многочисленных опытных данных В. А. Гусева и друг исследователей, приведенных в работе [1], А. В. Лыков нашел, что меж так называемой безразмерной скоростью испарения $A = \mathrm{Nu}/\mathrm{Pr}^{0,33}$ и ч лом Рейнольдса существует ясно выраженная связь. Если ее выраз на графике в логарифмических координатах, то получается кривая лин выпуклая к оси lgRe. Однако ему не представилось возможным дать а литическое выражение этой функции.

Нами найдено, что зависимость безразмерной скорости испарения от критерия Рейнольдса может быть удовлетворительно выражена следу щим равенством

$$A = 6{,}3 + 0{,}162\,\mathrm{Re}^{0,7}.$$

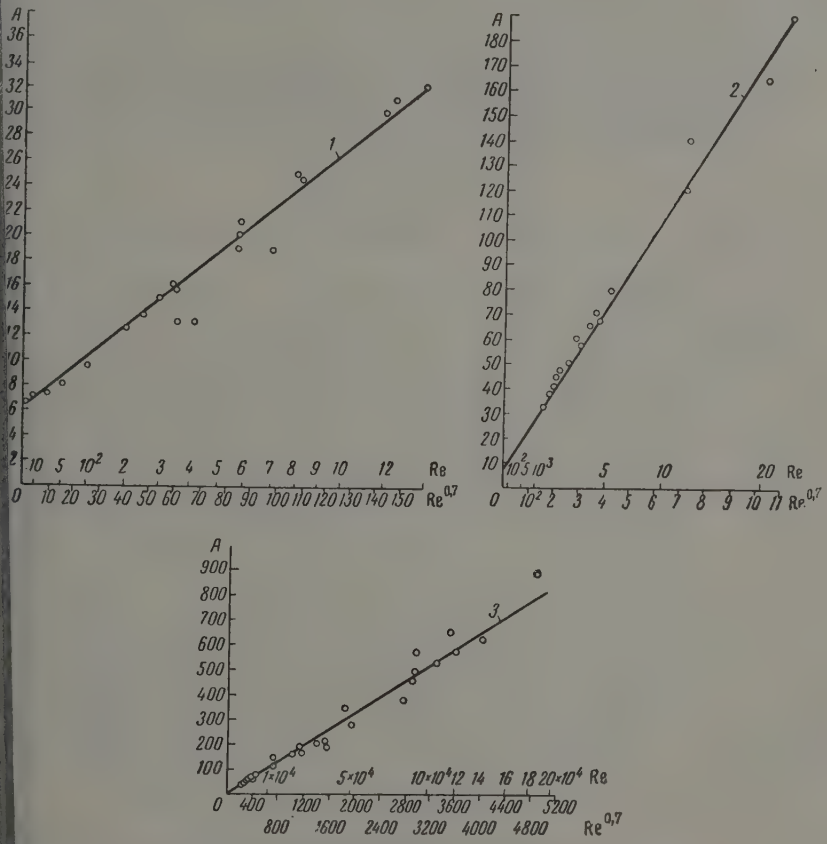
Тогда уравнение для скорости испарения в условиях вынужденн конвекции примет вид:

$$\frac{dG}{d\tau} = DH\,\mathrm{Pr}^{0,33}(6{,}3 + 0{,}162\,\mathrm{Re}^{0,7})\,(\rho_п - \rho_0).$$

Сходимость опытных данных с вычисленными по нашей формуле показана на рисунке, где для наглядности дано размещение эксперим тальных точек вокруг теоретической прямой линии, выражающей зави мость (3), для трех интервалов значений Re: *1* — от 10 до 1400; *2* — от 14 до 25000 и *3* — от 3000 до 200 000.

Как видно из рисунка, формула (3) достаточно удовлетворительно гласуется с опытными данными по скорости испарения различных веще

условиях вынужденной конвекции в широком диапазоне чиселРейнольдса, блюдающиеся отклонения при малых и средних значениях Re можно ьяснить влиянием других факторов, например критерия Грасгофа, учитываемых уравнением (3).



исимость безразмерной скорости испарения A от числа Рейнольдса Re в интервале Re: *1* — от 10 до 1400; *2* — от 1400 до 25 000 и *3* — от 3000 до 200 000

Выводы

Предложено уравнение для скорости испарения различных жидкостей ловиях вынужденной конвекции в зависимости от критериев Рейнольд- Прандтля, применимое в широком диапазоне Re (от 10 до 200 000).

Поступила
3.X.1957

ЛИТЕРАТУРА

. В. Лыков, Теория сушки, Госэнергоиздат, М.— Л., 1950.

AN EQUATION FOR THE RATE OF VAPORIZATION OF LIQUIDS UNDER CONDITIONS OF FORCED CONVECTION

I. P. Budarov (Moscow)

Summary

An equation has been proposed correlating the rate of vaporization of various liquids r conditions of forced convection and the Reynolds (Re) and Prandtl (Pr) numbers, over a broad range of Re (from 10 to 200000).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ГИДРОГЕЛЕЙ ОКИСИ КРЕМНИЯ И ОКИСИ АЛЮМИНИЯ НА СТРУКТУРУ И АКТИВНОСТЬ СМЕШАННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

М. А. Калико, Ю. С. Никитин и Т. Р. Федотова

К настоящему времени известно несколько путей приготовления ал мосиликатных катализаторов крекинга углеводородов: пропитка силик геля солями алюминия [1, 2], соосаждение при сливании растворов сол алюминия или алюмината натрия с раствором силиката натрия; механ ческое смешение раздельно осажденных влажных гидрогелей окиси кре ния и окиси алюминия с последующей их сушкой и прокалкой [3— Несмотря на то, что в промышленности последний способ приготовлен пока не получил широкого распространения, имеется много работ, посв щенных изучению алюмосиликагелей, приготовленных методом смешен исходных гидрогелей. В большинстве указанных работ разбираются в просы влияния содержания окиси кремния и окиси алюминия на структ ру и каталитические свойства катализаторов и установления оптимал ного химического состава [3].

Настоящая статья посвящена изучению влияния условий приготовл ния исходных гидрогелей на структуру и каталитические свойства катал заторов, приготовленных смешением влажных гидрогелей окисей кремн и алюминия. Известно [8, 9], что пористая структура силикагелей и ал могелей очень сильно зависит от условий их приготовления. Можно ож дать, что при одинаковом содержании окиси алюминия катализатор полученные из гидрогелей различных способов приготовления, буд существенно отличаться друг от друга по своим свойствам.

Экспериментальная часть

Приготовление гидрогелей окиси кремния, оки алюминия и образцов смешанных алюмосиликагеле Гидрогели окиси кремния готовились из силиката натрия, в основном, по метод примененным в работе [10], гидрогели окиси алюминия получались из алюмината трия. Условия приготовления тех и других образцов указаны ниже.

Силикагели. а) СГ-1. Исходные реагенты: серная кислота 4,36 *N* и жид стекло 2,7 *N*. Избыток кислоты в золе 0,9 *N*. Температура при смешении 15—20° Время застудневания золя около 12 час., время созревания геля двое суток. Промы дистиллированной водой до полного удаления солей и кислоты. б) СГ-2. Исходные агенты: серная кислота 2,37 *N* и жидкое стекло 2,7 *N*, pH золя 2,75. Температура с шения 9—10° С. Время застудневания золя около 12 час., время созревания геля д суток. Гель был промыт дистиллированной водой и затем залит на 15—20 час. 0,2%-н раствором аммиака, содержащим 0,5% $(NH_4)_2CO_3$. в) СГ-10. Исходные реаге серная кислота 1,1 *N* и жидкое стекло 2,5 *N*, pH золя 8,0. Температура смеше 2—5° С, время коагуляции 30 сек., созревание геля 20 час. Синерезис при 70— продолжался 5 час. Гель промыт дистиллированной водой до полного удаления сол г) С-25. Исходные реагенты: соляная кислота 0,6 *N* и жидкое стекло 1,25 *N*, конеч pH при осаждении около 5. Температура осаждения 20° С. Осадок активирова 0,6 *N* HCl 10 час. и после активации промывался дистиллированной водой до полн удаления солей и кислоты.

Алюмогели. А-1, А-2. Исходные реагенты: алюминат натрия, содержа 100 *г/л* Al_2O_3, и серная кислота уд. веса 1,127, pH среды при сливании 9—9,5. Осаж ние проводилось на холоду (8—10°) при 15—20-минутном перемешивании. Далее довало кипячение 1—2 часа и разбавление водой. Осадок отмывался декантацией г

ней водой до отрицательной реакции на ионы SO_4'' и отжимался на фильтре. А-3. Исходные реагенты и условия приготовления были те же, что и для образцов А-1 и А-2, за исключением того, что осаждение проводилось при температуре 100°.

Алюмосиликагели. Взятые по расчету взвешенные количества влажных гидрогелей окиси алюминия и окиси кремния смешивались сначала в большой фарфоровой ступке. После этого небольшие порции смешанного образца переносились в маленькую ступку и тщательно растирались до состояния тиксотропности. Для получения однородного образца отдельно затертые порции переносились обратно в большую фарфоровую ступку, смешивались и дополнительно тщательно растирались. После растирания масса формовалась в виде таблеток, которые сушились вначале при комнатной температуре, затем в сушильном шкафу 2 часа при 50° и 4 часа при 110° С. Высушенные таблетки прокаливались при 750° С в течение 3 час.

Структура силикагелей, алюмогелей и алюмосиликагелей. Отдельные гидрогели SiO_2 и Al_2O_3, прокаленные при 750° С, а также образцы смешанных катализаторов были подвергнуты

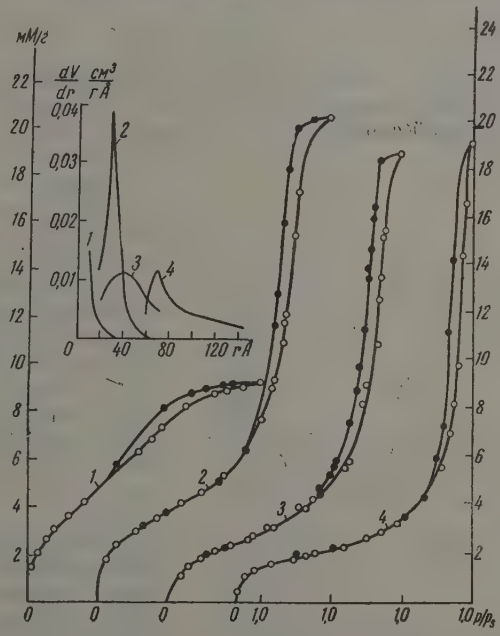


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров метанола на силикагелях и соответствующие кривые распределения объемов пор по величинам эффективных радиусов: *1* — СГ-1; *2*—СГ-2; *3*—С-25; *4*—СГ-10. Здесь и далее белые точки — адсорбция, черные — десорбция

сорбционно-структурному изучению. Результаты измерений были обработаны по методам, опубликованным в работах [11, 12].

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции паров метанола при 20° С силикагелях СГ-1, СГ-2, С-25 и СГ-10 и распределение объемов пор размерам, а в табл. 1 — рассчитанные из изотерм их структурные характеристики.

Как видно из рис. 1 и из таблицы, силикагели резко различаются по ей стуктуре. Силикагель СГ-1, приготовленный в сильнокислой среде, яется однородно-тонкопористым, обладает наибольшей удельной поверхностью и наименьшими объемом и размерами пор. Пропитка гидрогеля, полученного в примерно таких же условиях, раствором аммиака и кислого аммония, приводит к получению образца (силикагель СГ-2),

Таблица 1

Структурная характеристика силикагелей и алюмогелей, прокаленных при 750 °С

Наименование образца	Удельная поверхность, $м^2/г$	Объем пор, $см^3/г$	Преобладающий радиус пор, Å	Средний радиус пор, Å
СГ-10	215	0,76	70	71
С-25	310	0,75	42	48
СГ-2	405	0,81	29	40
СГ-1	510	0,36	<12	14
А-1	335	0,32	—	19
А-2	305	0,47	38	31
А-3	312	0,64	42	41

обладающего бо́льшим объемом пор и бо́льшими размерами пор. Удел ная поверхность силикагеля остается высокой. Силикагель обладает весь ма однородно-пористой структурой. Силикагели С-25 и СГ-10 менее одно родны, чем СГ-1 и СГ-2. Он готовились при более высо ких pH осаждения. Силика гель СГ-10 осаждался пр наиболее высоком pH и по вергался наиболее глубок му синерезису. Этот силик гель имеет наименьшую п верхность и является самы крупнопористым. Силикаге С-25 занимает промежуточн положение по величине п верхности и размерам п между силикагелями СГ-2 СГ-10.

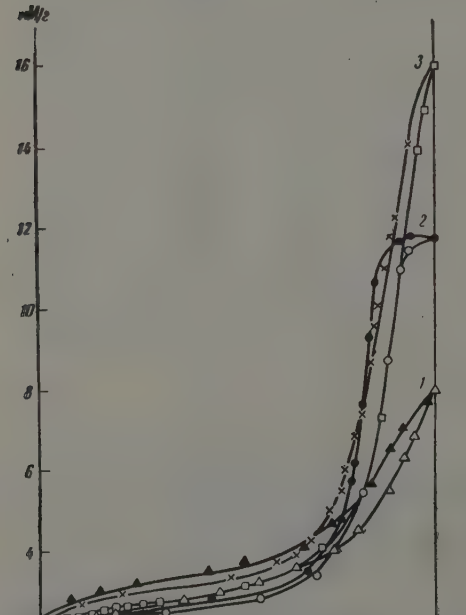


Рис. 2. Изотермы адсорбции паров метанола на алюмогелях: *1* — А-1; *2* — А-2; *3* — А-3

Изотермы адсорбции п ров метанола на прокале ных образцах окиси алюм ния холодного (А-1 и А-2) горячего (А-3) осажден приведены на рис. 2, а р считанные из изотерм стру турные характеристики разцов — в табл. 1. Для оки алюминия характерно на чие большой необратимо ветвей адсорбции и десорб на изотермах в области лых относительных давлен При расчете величины уде ной поверхности использо лись адсорбционные ве изотерм, которые, по-види му, соответствуют неосл ненному процессу адсорбц

Как видно из табл. 1, значения удельных поверхностей всех трех разцов окиси алюминия близки друг другу. В то же время образцы от чаются по величинам объемов пор и их размерам. Объем пор окиси алю

ния горячего осаждения А-3 значительно больше объемов пор образцов колодного осаждения А-1 и А-2. Ксерогель А-3 является более крупнопористым, но менее однородным по сравнению с другими образцами окиси алюминия. Образец А-1 является самым тонкопористым.

На рис. 3 изображены изотермы адсорбции паров метанола на смешанных катализаторах одинакового химического состава 30% Al_2O_3 — 70% SiO_2, приготовленных из различных гидрогелей окиси кремния и окиси

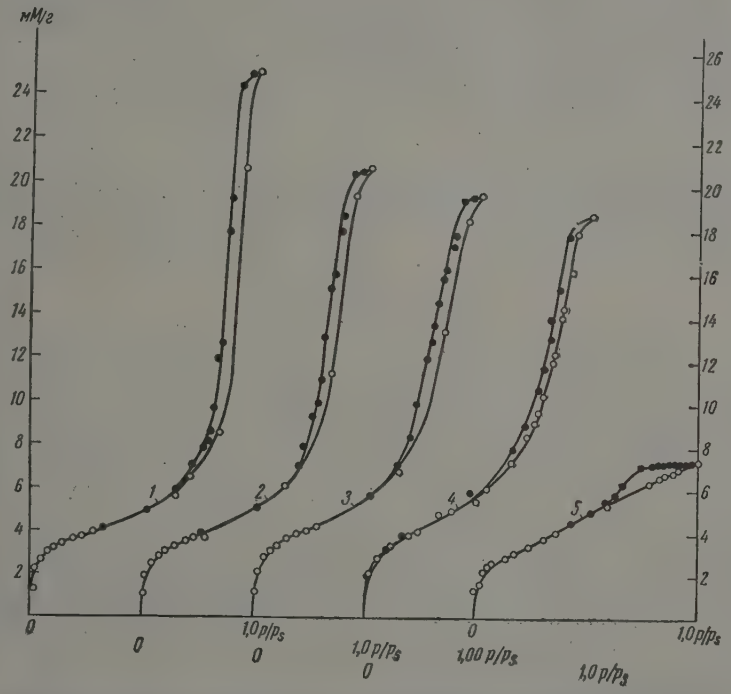


Рис. 3. Изотермы адсорбции паров метанола на смешанных алюмосиликатных катализаторах: *1* — СК-33; *2* — СК-20; *3* — СК-27; *4* — СК-11; *5* — СК-26

люминия и описанных выше. В табл. 2 приведены структурные характеристики смешанных катализаторов, рассчитанные из изотерм адсорбции.

Вначале рассмотрим катализаторы СК-33, СК-20 и СК-27, приготовленные смешением гидрогелей А-2 и соответственно СГ-10, С-25 и СГ-2. атализаторы обладают большой удельной поверхностью, большим объ-

Таблица 2

труктурная характеристика смешанных катализаторов (алюмосиликагелей, прокаленных при 750 °С)

Наименование образца	Исходные гидрогели		Удельная поверхность, $м^2/г$		Объем пор, $см^3/г$	Преобладающий радиус пор, Å	Средний радиус пор, Å
	Al_2O_3	SiO_2	скелета	пленки			
СК-33	А-2	СГ-10	500	305	1,00	50	40
СК-20	А-2	С-25	440	310	0,83	33	37
СК-27	А-2	СГ-2	490	300	0,78	26	32
СК-11	А-1	С-25	465	320	0,75	20—40	32
СК-26	А-1	СГ-1	405	85	0,30	19	15

емом пор, пористая структура их однородна. Сравнивая стуктуру катализаторов со структурой соответствующих ксерогелей окиси кремния и окиси алюминия, можно видеть, что структура катализаторов определяется свойствами исходных гидрогелей. Действительно, применение гидрогеля СГ-10, которому соответствует самый крупнопористый силикагель, приводит к наиболее крупнопористому катализатору. При переходе к катализаторам, приготовленным из гидроокиси алюминия А-2 и гидрогелей С-25 и СГ-2 (им соответствуют силикагели с меньшими размерами пор), имеем уменьшение объемов и размеров пор. Соответствие структуры смешанных катализаторов структуре силикагелей, из гидрогелей которых они были получены, хорошо видно из сравнения изотерм адсорбции в случае катализаторов и силикагелей (см. табл. 1 и 2 и рис. 1 и 3).

Таблица 3

Результаты оценки каталитической активности образцов смешанных алюмосиликатных катализаторов

Наименование образца	Исходные гидрогели		Удельная поверхность, $м^2/см^3$	Насыпной вес, $г/см^3$	Выход, вес. %			Глубина разложения, %
	Al_2O_3	SiO_2			бензина	газа	кокса	
СК-33	А-2	СГ-10	235	0,47	16,2	2,5	~1,0	22,6
СК-20	А-2	С-25	238	0,54	28,7	11,6	—	44,4
СК-27	А-2	СГ-2	265	0,54	30,7	13,6	3,3	48,2
СК-3	А-3	С-25	—	0,44	15,1	6,0	~1,0	23,7
СК-11	А-1	С-25	238	0,51	37,3	13,3	5,1	56,6
СК-26	А-1	СГ-1	380	0,94	42,0	23,5	—	76,1

Вместе с тем следует отметить, что размеры пор катализаторов СК-33, СК-20 и СК-27 несколько меньше размеров пор соответствующих им силикагелей. Из данных видно также, что катализаторы обладают примерно одинаковой и довольно большой удельной поверхностью 450—500 $м^2/г$, в то время как поверхности отдельных силикагелей значительно меньше и сильно отличаются друг от друга.

Применение гидроокиси алюминия А-1 приводит в общем к тем же результатам. Гидрогелям СГ-1 и А-1 соответствуют ксерогели с наименьшими размерами пор. Катализатор СК-26, приготовленный из них, является однороднопористым и обладает по сравнению с другими катализаторами наименьшим объемом и размерами пор. Применение гидрогеля С-25 (крупнопористый силикагель) позволяет получить катализатор СК-11, обладающий значительно бо́льшим объемом пор. Этот катализатор, в отличие от других, менее однороден, по-видимому, в связи с тем, что при его изготовлении применялись гидрогели, структура которых более резко отличалась друг от друга (см. табл. 1 и 2).

Каталитическая активность смешанных катализаторов. Каталитическая активность приготовленных образцов оценивалась по крекингу керосино-газойлевой фракции артемо-малгобекской нефти в проточных условиях при объемной скорости подачи сырья, равной 0,7 *мл/мл* катализатора/час, 450° С и времени проведения опыта 30 мин. В табл. 3 приводятся данные по выходу бензина (фракция до 200° С), газа, кокса и общей глубины разложения, выраженные в весовых процентах к сырью крекинга.

Рассмотрим влияние свойств исходных гидрогелей окиси кремния на активность смешанных катализаторов. Из табл. 3 видно, что в ряду катализаторов СК-33, СК-20 и СК-27 самой малой активностью обладает образец СК-33. При его изготовлении использовался гидрогель СГ-10, у которого синерезис прошел наиболее глубоко и которому соответствует

иликагель, обладающий наименьшей поверхностью и наибольшими азмерами пор. Самой большой активностью в этом ряду обладает ката-изатор СК-27, приготовленный из гидрогеля СГ-2, который, как указы-алось выше, образует более тонкопористый силикагель, чем СГ-10. Сред-ее положение по активности занимает катализатор СК-20, приготовлен-ый из гидрогеля С-25. Силикагель, полученный из гидрогеля С-25, олее тонкопористый, чем СГ-10, и менее тонкопористый, чем СГ-2.

Не меньшее влияние на активность смешанных катализаторов оказы-ает изменение свойств применяемой при изготовлении катализаторов ідроокиси алюминия. Применение гидрогеля горячего осаждения А-3 е позволяет получить активного катализатора. При переходе к катализа-ору СК-20, приготовленному из того же гидрогеля С-25, но другой гидро-киси алюминия А-2, активность значительно увеличивается. Еще более ктивным является катализатор СК-11, при изготовлении которого ис-ользовалась гидроокись алюминия А-1, которой соответствует наиболее онкопористый ксерогель Al_2O_3. Самым активным из всех образцов оказал-я катализатор СК-26, приготовленный из гидрогелей СГ-1 и А-1 (тонко-ористые силикагель и алюмогель).

Обсуждение результатов

Выше было показано, что, помимо определенного «усреднения» в ха-актере структуры изученных смешанных катализаторов, для некоторых з них имеются резкие отклонения от свойств исходных ксерогелей. С точ-и зрения формирования каталитически активной поверхности, значитель-ый интерес приобретает тот факт, что в большинстве случаев при пример-о одинаковых размерах удельной поверхности катализаторы значитель-о отличаются по каталитической активности.

В этой работе мы попытались объяснить эти факты, пользуясь представ-ениями о корпускулярном строении гелей [13, 14]. В настоящее время твердилось мнение [15, 16], что при переходе от кислой среды к щелоч-ой при коагуляции гидрогелей окиси кремния возрастает скорость агре-ирования частиц или степень полимеризации кремневой кислоты, при-одящие в конечном счете к образованию более крупных частиц. Дальней-ий процесс синерезиса влажных гелей еще в большей мере увеличивает азрыв в степени дисперсности между «кислым» и «щелочным» гелями. процессе сушки под действием капиллярных сил происходит сжатие келета гидрогеля. При этом из тонкодисперсных гелей, полученных кислой среде, ввиду малых размеров частиц и их большой подвижности олучаются тонкопористые ксерогели, обладающие большой удельной оверхностью и малым объемом пор. Из «щелочных» гидрогелей, в силу ольшей прочности их скелета, образованного крупными частицами, по-учаются широкопористые силикагели, обладающие малой удельной по-ерхностью и большим объемом пор.

Таким образом, структура ксерогелей закладывается уже в процессе зготовления геля и его старения. Структурная характеристика ксерогеля известной мере является отражением степени его дисперсности.

Поскольку раздельные гели сложены из частиц определенной дисперс-ости, их смеси в известном смысле должны отражать некоторые средние ойства в характере структуры раздельных гелей, что ясно было пока-ано. Вместе с тем, наличие в смешанном катализаторе двух компонентов, азличных по своим химическим свойствам, должно оказывать влияние а механизм формирования его структуры в процессе сушки и прокалива-ия, вызывать определенные отличия в формировании его структуры от ормирования структуры ксерогелей SiO_2 и Al_2O_3 в аналогичных темпе-атурных условиях. В предыдущем разделе мы видели, что часть ката-изаторов, прокаленных при 750° С, обладает значительно бо̀льшими ельными поверхностями, чем соответствующие этим катализаторам

ксерогели, прокаленные при той же температуре. На увеличение удельн поверхности смешанного катализатора по сравнению с удельной повер ностью механической смеси ксерогелей SiO_2 и Al_2O_3 указывает так Илкин с соавторами [6]. Авторы объясняют этот факт тем, что при раст рании влажных гидрогелей происходит их пептизация, в результате че в катализаторе образуются частицы меньших размеров, чем в ксерогеля Этого предположения, однако, недостаточно для объяснения различ в каталитических свойствах смешанных катализаторов. Поэтому нам пре ставляется более верным дать несколько иное объяснение.

Как указывалось, в процессе формирования структуры ксерогеля пр исходит рост его частичек из первичных частиц гидрогеля, при этом в з висимости от условий приготовления частицы будут расти более или м нее быстро, приводя к ксерогелям с меньшей или большей поверхность Этот процесс аналогичен росту кристаллов из зародышей. В случае см шения гидрогелей различной химической природы рост частиц гидроге будет задерживаться на границах раздела окислов. С одной сторон окись алюминия замедляет рост частиц силикагеля, с другой — оки кремния замедляет образование более крупных частиц или кристалл окиси алюминия. Окислы как бы взаимно стабилизируют, защищают др друга. Стабилизация приводит к тому, что в катализаторе частицы выра тают в значительно меньшей степени, чем у соответствующих силикаге и алюмогеля, поэтому и поверхность катализатора больше поверхнос последних. Однако, взаимно защищаясь таким способом против укруп ния, разнородные по химическим свойствам частицы в смеси неизбеж в силу большого химического сродства, будут взаимодействовать др с другом на границах раздела и образовывать частицы алюмосиликат Это взаимодействие протекает тем быстрее и тем полнее, чем мельче части смеси. Поэтому применение тонкодисперсных гидрогелей в смешанных ка лизаторах не будет приводить к увеличению их удельной поверхности сравнению с размерами поверхности исходных ксерогелей в той же сам степени, как это было отмечено, например, для более грубодисперсных с тем. Вследствие этого же для самых тонкодисперсных систем можно ожида сокращения размеров поверхности катализатора по сравнению с раз рами поверхности соответствующих ксерогелей (СК-26).

Как видно, эти причины приводят к некоторому нивелированию сте ни дисперсности полученных катализаторов из тонко- и грубодисперсн смесей; величины удельных поверхностей смешанных катализатор становятся более близкими друг к другу.

Причины большей или меньшей каталитической активности катали торов следует также искать в свойствах гидрогелей SiO_2 и Al_2O_3 и их ведении в смеси. Активные центры алюмосиликатного катализатора об зуются в результате взаимодействия гидроокисей алюминия и кремн Первичные частицы гидрогелей SiO_2 и Al_2O_3 вступают в реакцию др с другом своими поверхностными гидроксильными группами. При э чем крупнее первичные частицы, тем в меньшей степени они могут реа ровать друг с другом, тем меньше образуется активной фазы. Напрот применение высокодисперсных гидрогелей, в которых процесс старе не прошел глубоко, и частицы агрегированы в меньшей степени, поз ляет более полно провести реакцию между раздельными гидроокися и получить более активный катализатор. В этих случаях, согласно о санному механизму формирования структуры смешанного катализато при одинаковой дисперсности полученных катализаторов мы имеем д с резко различными свойствами и строением отдельных частиц, определя щих каталитическую активность катализатора.

Выводы

1. Установлено, что алюмосиликатные катализаторы, приготовлен смешением раздельных гидрогелей окиси кремния и окиси алюминия,

храняют в некоторой мере характер структуры соответствующих ксерогелей. Вместе с тем, у катализаторов, приготовленных из гелей, которым соответствуют крупнопористые ксерогели, наблюдается значительно бо́льшая удельная поверхность по сравнению с вычисленной из величин удельных поверхностей соответствующих ксерогелей окиси алюминия и окиси кремния.

2. Показано, что для большинства изученных катализаторов, имеющих одинаковое содержание окиси алюминия, каталитическая активность зависит только от способа приготовления исходных гидрогелей.

3. Изложенные факты обсуждены, исходя из предположений о корпускулярном строении гелей. Сохранение структуры раздельных гелей — в известной мере результат механического распределения частиц в смеси гидрогелей окиси кремния и окиси алюминия. Увеличение удельной поверхности для крупнопористых катализаторов объясняется взаимной стабилизацией частиц окиси кремния и окиси алюминия от дальнейшего укрупнения при сушке и прокаливании. Различия в каталитической активности объясняются разной дисперсностью исходных гидрогелей: смеси из тонкодисперсных гелей образуют активные катализаторы, смеси из грубодисперсных гелей—менее активные.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
по переработке нефти и газа

Поступила
3.X.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Агафонов и М. А. Калико, Ж. общ. химии, **19**, 39, 1949.
2. F. H. Gayer, Industr. and Engng Chem., **25**, 1112, 1933.
3. К. В. Топчиева и Г. М. Панченков, Вестн. МГУ, **2**, 39, 1946; **11**, 133, 1948, Докл. АН СССР, **76**, 1109, 1950; **35**, 509, 1947.
4. К. В. Топчиева и Г. М. Панченков, Тр. Всес. совещания по химии и переработке нефти, Изд-во АН АзССР, 1953, стр. 72.
5. К. В. Топчиева, Ж. физ. химии, **27**, 411, 1953.
6. P. B. Elkin, C. G. Shull, L. C. Roess, Industr. and Engng Chem., **37**, 327, 1945.
7. И. И. Старостин, Сб. работ ГрозНИИ, **2**, 125, 1947.
8. И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн, Коллоидн. ж., **15**, 45, 1953.
9. З. З. Высоцкий, И. Е. Неймарк, Укр. хим. ж., **20**, 513, 1954.
10. Г. К. Боресков, М. С. Борисова, О. М. Джигит, В. А. Дзисько, В. П. Древинг, А. В. Киселев и О. А. Лихачева, Ж. физ. химии, **22**, 603, 1948.
11. А. В. Киселев, Н. Н. Микос, Ж. физ. химии, **22**, 1043, 1958.
12. S. Brunauer, P. Emmet, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., **60**, 309, 1938.
13. А. В. Киселев, Сб. «Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции», Изд-во МГУ, 1957, стр. 90, Докл. АН СССР, 98, 431, 1954.
14. G. B. Alexander, R. K. Her, J. Phys. Chem., **57**, 932, 1953.
15. З. Я. Берестнева, Т. А. Корецкая, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., **11**, 369, 1949.
16. Goto Katsumi, J. Phys. Chem., **60**, 1007, 1956.

THE EFFECT OF THE CONDITIONS OF PREPARATION OF SILICA AND ALUMINA HYDROGELS ON THE STRUCTURE AND ACTIVITY OF MIXED ALUMINOSILICATE CATALYSTS

M. A. Kaliko, Yu. S. Nikitin* and *T. V. Fedotova *(Moscow)*

Summary

A study has been made of the porous structure and catalytic activity of aluminosilicate catalysts prepared by mixing silica and alumina hydrogels prepared under different conditions of precipitation and treatment.

The catalytic activity of the catalysts was shown to depend upon the method of preparing the initial hydrogels. Catalysts obtained from hydrogels to which correspond silica and alumino gels of a finely porous structure were the most active. Catalysts of low activity were obtained on mixing hydrogels to which correspond silica and alumino gels of a coarsely porous structure.

The results obtained have been discussed from the standpoint of a corpuscular structure of the gels.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 4

О МЕХАНИЗМЕ ТОРМОЖЕНИЯ КОРРОЗИИ НАЛОЖЕННЫМ ИЗВНЕ ТОКОМ И СОВМЕСТНОМ РАЗРЯДЕ ИОНОВ ЦИНКА И ВОДОРОДА

А. И. Левин и В. И. Фаличева

Электролитическая защита металлов от коррозии наложенным извне током находит в настоящее время весьма широкое применение. Теоретические основы этого процесса рассмотрены в ряде работ [1—5]. Все же механизм защитного действия катодной поляризации, сопровождающей электроосаждение металлов, остается не вполне ясным [6]. Это относится прежде всего к электроосаждению цинка, где раздряд катионов металла осложняется совместным выделением водорода [7].

Так, А. А. Салин [8] приходит к выводу, что количество водорода, выделяющегося на катоде одновременно с цинком, не зависит от внешнего тока. В таком случае выделение водорода при заданной плотности тока не является первичным электродным актом, но представляется результатом обратного растворения уже осевшего на катоде цинка. Однако с подобной точкой зрения трудно согласиться, если иметь в виду, что закономерности электрохимической защиты целиком применимы и к рассматриваемому случаю [9].

В настоящем исследовании делается попытка вернуться к обсуждению этого важного для теории и технологии вопроса.

Если наложение внешнего тока действительно приостанавливает процесс коррозии металла, то изменение содержания продуктов коррозии можно обнаружить при помощи радиоактивных изотопов, определяя активность раствора, в котором наблюдается ионизация цинка.

Экспериментальная часть

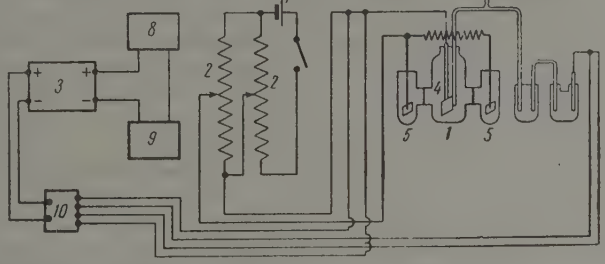
Методика исследования. В качестве меченого атома использовался Zn^{65} с периодом полураспада 250 дней, испускающий γ- и β-излучение. Будучи растворенным в 0,5 *N* серной кислоте, радиоактивный цинк обладал к началу исследования удельной активностью, равной 6,5 *мкю/мл*.

Опыты проводились в электролитической ячейке емкостью 150 *мл*. Для устранения возможности взаимного вредного влияния продуктов электродных реакций катодные и анодные пространства разделялись стеклянной мембраной. Наблюдения велись в термостате при 30° С (±0,1° С). В качестве анодов применялась гладкая платина. Катодом служила платиновая пластинка площадью 1 *см*², предварительно покрытая электролитическим цинком в цианистом электролите при $i_к = 2$ А/*дм*², в течение 30 мин. Оцинкованная платина затем в течение часа дополнительно покрывалась цинком из сернокислого электролита, содержащего Zn^2 — 60 *г/л* и H_2SO_4 — 100 *г/л* при $i_к = 4{,}2$ А/*дм*².

Для приготовления раствора использовался дважды перекристаллизованный сернокислый цинк и химически чистая серная кислота. Сюда же вводился индикаторный раствор радиоактивного сернокислого цинка. Такая предварительная подготовка образцов способствовала получению исключительно плотного, гладкого, мелкокристаллического осадка цинка, обладавшего активностью не менее чем 73880 *имп/мин/см*². Для каждого опыта катоды готовились вновь. При этом определялся их вес до и после испытаний. Активность подготовленных для коррозионных испытаний образцов цинка и растворов серной кислоты после испытаний определялась при помощи торцового счетчика на установке типа Б [10].

Изучение скорости коррозии цинка в отсутствие поляризации и при заданной плотности тока осуществлялось в растворе 2 *N* серной кислоты. Общая схема уста-

ки для определения скорости коррозии при постоянном потенциале [11] приведена а рисунке. Для каждого данного значения напряжения, подаваемого на поляризуе- ые электроды, определялась сила тока, которая при этом напряжении проходила рез ячейку *1*. Общий ток, протекающий через делитель напряжения *2*, значительно евышал ток, ответвляющийся на электролизер. Указанное условие соблюдалось ответствующим подбором сопротивления реостата — оно было весьма небольшим по авнению с сопротивлением цепи, включающей ячейку. Снятие поляризационных ивых производилось при помощи катодного вольтметра *3* (лабораторный ламповый тенциометр ЛЛПУ-1); при этом он предварительно градуировался при помощи обыч- й компенсационной установки со стрелочным гальванометром в качестве нуль- нструмента и потенциометром типа ППТВ-1. На этой же установке производилось



мерение потенциала и скорости коррозии цинка в отсутствие тока. Электродом срав- ния служил насыщенный каломельный электрод.

При установившемся по времени потенциале испытуемый электрод *4* выдержи- ся в 2 *N* серной кислоте в течение одного часа, после чего извлекался из раствора звешивался. Для каждого данного значения потенциала величина тока катодной ляризации $i_к$ фиксировалась в течение всего времени опыта, так как при некоторых она весьма сильно менялась (см. ниже). О скорости коррозии цинка в различных ловиях судили по активности пробы испытуемого раствора серной кислоты (в ко- ичестве 0,5 *мл*), взятой после извлечения электрода. Принятые специальные меры предохранения электрода и электролита от загрязнений позволили получить рошо воспроизводимые результаты опытов.

Скорость коррозии цинка в 2 *N* серной кислоте при 30 °С и время экспозиции 1 час (испытуемая проба раствора 0,5 *мл*)

№ опыта	$\varphi_к$, V	Величина тока $i_к$		Радиоактивность, *имп/мин/мл*	Качество цинка после испытаний на коррозию
		начальная	после экспозиции		
1	—0,743	—	—	1330	Осадок растворился
2	—0,809	4	190	207	Резко выраженная коррозия
3	—0,852	4	26	21	Неясные следы коррозии. Осадок хороший
4	—0,894	13,5	13	0	Следов коррозии не обнаружено
5	—0,937	27	21	0	То же
6	—0,979	36	30	0	» »

Результаты исследования. В таблице представлено менение скорости коррозии катодного цинка в растворе серной кислоты тсутствие тока и при поляризации его током различной плотности. Ско- ть коррозии в данном случае характеризовалась количеством «мече- о» цинка, перешедшего в раствор серной кислоты, т. е. активностью бы испытуемого раствора.

Как следует из таблицы, коррозия электролитического цинка оказалась большей в отсутствие тока, затем она с ростом катодной поляризации

заметно снижалась и при достижении определенного «защитного» поте циала полностью затормаживалась. Так, в случае длительной поляриз ции цинка при потенциалах более отрицательных, чем $\varphi_K = -0{,}853$ радиоактивность исследуемого раствора серной кислоты достигала мин мального значения и коррозионный эффект прекращался.

О торможении или полном прекращении процесса коррозии катодно осадка цинка, помимо уменьшения радиоактивности проб испытуемо раствора, свидетельствовал также тот факт, что поляризующий ток i_K п достижении определенного значения потенциала φ_K оставался в течен времени экспозиции постоянным (опыт 4 таблицы) или даже уменьшал (опыты 5 и 6). Поверхность цинка в таком случае оставалась гладк светлой, без видимых следов коррозии. Вес катода не изменялся.

При обсуждении полученного материала следует заметить, что кор зия цинка представляет собой ряд последовательных стадий, кажд из которых может оказать влияние на течение процесса в целом. Т при коррозии металла в отсутствие внешнего тока в кислой, наприм сернокислой среде, атомы цинка переходят в ионное состояние, освобожд электроны (анодный процесс). Одновременно катионы H_3O^+ присоединя электроны, образуя молекулы водорода (катодный процесс). Таким об зом в отсутствие тока в раствор переходит некоторое количество цин в результате чего поверхность металла приобретает отрицательный за за счет электронов, а в прилегающем к металлу слое раствора появи некоторый избыток положительно заряженных катионов цинка и водо да. В данном случае, в противоположность случаю погружения ци в нейтральный раствор сернокислого цинка, равновесный потенциал может установиться, так как прямая и обратная реакции в кислоте будут уравновешивать друг друга. Здесь в одну сторону (в раствор) дет происходить больший переход вещества, чем в другую. Тогда на верхности цинка будут скапливаться отрицательные заряды, которые п тянут из раствора катионы. Двойной электрический слой будет прет певать при этом заметные изменения и на границе фаз металл — раст установится стационарный потенциал [12].

Наложение постоянного тока извне вызывает резкие сдвиги в тече электродных реакций, они проявляются, прежде всего, в изменении к центраций и состава ионов в электролите вблизи электродов. Такие из нения концентраций приводят к заметному отклонению потенциала эле рода в отрицательную сторону, по сравнению со значением его в отсу вие тока (концентрационная поляризация). Для обеспечения возможно длительного прохождения тока через систему необходимо, чтобы издер веществ, связанные с протеканием реакции на электроде, компенсиро лись подводом к электроду реагирующих ионов (или молекул) из глуб раствора. Последний акт осуществляется благодаря процессам диффуз конвекции и миграции. Однако сдвиги потенциала при прохождении т возникают и в отсутствие концентрационных изменений. Помимо кон трационной поляризации, или наряду с ней, при прохождении тока во кает химическая поляризация, которая в рассматриваемом случае свя с различными стадиями процесса разряда ионов водорода.

В настоящее время можно считать установленным, что причиной хи ческой поляризации является медленность самого элементарного акта р ряда, т. е. реакция присоединения электронов к иону водорода [13].

Для того чтобы этот процесс мог идти с достаточной скоростью, тр ется ослабить связь между катионом водорода H^+ и молекулой воды. Н ходимая для этого энергия активации может быть частично получена счет выигрыша энергии при прохождении заряда через электричес поле двойного слоя у поверхности раздела фаз металл—раствор, благод чему возрастает потенциал электрода. Это оказывает решающее влия на скорость процесса разряда ионов. Следовательно, при изменении

нциала от положительного его значения к более отрицательному, коли-
ство зарядов на поверхность цинка будет меняться.

Таким образом механизм защитного действия тока имеет чисто электро-
мическую природу и связан с процессом перестройки двойного электри-
ского слоя на границе фаз металл — раствор. При катодной поляризации
поверхности защищаемого металла поступают электроны. Когда коли-
ство их окажется достаточным для удержания катионов от перехода их
жидкостной обкладки двойного слоя в объем электролита, должна
ступить катодная защита металла. Грубо можно представить себе кар-
ну таким образом, что на поверхности металла образуется своеобразная
енка, которая задерживает переход ионов цинка в раствор и вызывает
зкое повышение энергетического барьера, при котором скорость корро-
онного процесса сильно замедляется. В таком случае катодный потен-
ал сдвигается в отрицательную сторону, а сила поляризующего тока,
к это следует из опытных данных (опыты 4—6 таблицы), остается прак-
чески постоянной в течение всего времени экспозиции (1 час). Отсюда
едует, что создание некоторого избытка электронов в металлической
кладке двойного слоя является ограничивающим коррозию фактором.

Необходимый для данного металла и среды, в которой протекает кор-
зия, избыток электронов зависит от перенапряжения водорода и от
орости разряда ионов (плотности тока). Другими словами, защитный
тенциал, устанавливающийся на цинковом электроде в растворе серной
слоты, является результатом компенсации реакции ионизации атомов
нка разрядом ионов водорода. По своей природе этот потенциал будет
айне неравновесным, так как он очень чувствителен к изменению усло-
й, при которых могут протекать прямой и обратный процессы. Скорость
ррозии цинка весьма сильно зависит от структуры его поверхности,
стоты и концентрации раствора кислоты, а также от особенностей
характера адсорбционных процессов, протекающих на поверхности
нка. Ионизация атома металла облегчается тем, что одновременно
непосредственном контакте с процессом растворения цинка происходит
зряд ионов водорода. При этом избыточная энергия, имеющаяся в раз-
женном атоме водорода, может быть использована для снижения энер-
и для вырывания атома цинка из решетки. Естественно в таком случае
ключить, что для металлов, обладающих большим перенапряжением во-
рода для создания необходимой катодной защиты, потребуется меньшая
отность тока на катоде. Последнее объясняет тот экспериментальный
кт (см. таблицу), что для создания нужной поляризации для защиты
нка от коррозии величина наложенной извне плотности тока достаточно
ла. Во всяком случае она значительно меньше величины тока, при ко-
рой имеет место обратное растворение цинка. Элементарные расчеты так-
показывают, что защитная плотность наложенного извне тока в боль-
нстве условий для цинка значительно ниже, чем величина, рассчитан-
я из коррозионных потерь металла.

Следует заметить, что полной законченной теории «защитных» потен-
алов до сих пор еще нет. Все же реально они существуют, обеспечивая
бильное состояние, при котором процесс коррозии затухает.

Таким образом, в системе цинк — раствор серной кислоты под влия-
ем наложенного извне тока может быть достигнут некоторый устойчи-
й потенциал, при котором осуществляется полная катодная защита
талла от коррозии. Потенциал этот определяется заданной плотностью
ка и характеризуется тем, что количество зарядов, теряемых и приоб-
таемых электродом в единицу времени, компенсируют друг друга.

В заключение следует остановиться на вопросе о совместном разряде
нов цинка и водорода при электрохимической защите металла. Согласно
рии совместного разряда О. А. Есина [14] при совместном выделении
нка и водорода имеют место следующие закономерности:

общий ток, расходуемый на электролиз, равен сумме токов, затрачи-

ваемых на выделение металла и водорода, т. е.

$$i = i_{Zn} + i_{H};$$

отношение выходов по току металла и водорода при этом равно отнош нию токов, идущих на их выделение:

$$\frac{A}{1-A} = \frac{i_{Zn}}{i_{H}}.$$

Здесь A — выход по току цинка, $(1-A)$ — выход по току водород

В специальном исследовании совместного разряда при постоянн потенциале [15] была выяснена зависимость $A/(1-A)$ от φ. Опытн данные, полученные при этом, указали на наличие полулогарифмиче кого соотношения между потенциалом осаждения и плотностью то а именно:

$$\varphi = a_{H} - \frac{RT}{F\alpha_{H}} \ln i_{H},$$

$$\varphi = a_{Zn} - \frac{RT}{F\alpha_{Zn} z_{Zn}} \ln i_{Zn},$$

откуда было получено

$$\frac{A}{1-A} = \frac{i_{Zn}}{i_{H}} = k \cdot 10^{-(\alpha_{Zn} z_{Zn} - \alpha_{H})} \frac{RT}{F} \varphi.$$

или при 25° С

$$\frac{A}{1-A} = k - 17{,}24\,(\alpha_{Zn} z_{Zn} - \alpha_{H})\,\varphi = k - k_1\varphi$$

Таким образом вся совокупность экспериментальных данных мож быть удовлетворительно объяснена теорией замедленного разряда ионо

Анализ приведенных уравнений показывает также, что разряд ион водорода происходит все время до и после достижения защитной плотн сти тока. Нетрудно заметить, что в последнем случае образование на ка де водорода не может быть результатом коррозии уже осевшего цин но является первичным электродным актом разряда ионов H_3O^+.

Выводы

1. При помощи радиоактивных индикаторов исследована скоро коррозии катодного осадка цинка в $2N$ H_2SO_4 в отсутствие тока и п катодной поляризации наложенным извне током.

Установлено, что скорость растворения цинка имеет наибольшее зн чение в отсутствие тока и заметно падает при наложении внешнего тока

2. Показано, что при достижении «защитного» потенциала корроз уже осевшего цинка полностью приостанавливается, что связано с соз пием некоторого барьера, удерживающего ионы цинка в двойном слое.

Выделение водорода обусловлено при этом не саморастворением у осевшего на катоде металла, но первичной электродной реакцией разря ионов водорода.

3. Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с кономерностями совместного разряда ионов и теорией замедленного р ряда.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступила
7.X.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Cumberlend, J. Inst. Met., 15, № 1, 1916.
2. Г. В. Акимов. Теория и методы исследования коррозии металлов. Изд АН СССР, М.— Л., 1945; Основы учения о коррозии и защите металлов, М., 19
3. Дж. Пирсон, Основы катодной защиты (см. Коррозия металлов, т. 2, с 963), Госхимиздат, М.— Л., 1952.

4. R. B. Mears, C. D. Brown, Corrosion **1**, 113, 1945; Trans Electrochem. Soc., **81**, 455, 1942.
5. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд-во АН СССР, М.— Л., 1947.
6. В. В. Стендер и А. Г. Печерская, Цветные металлы, № 4, 1950; Ж. прикл. химии, **24**, 856, 1950.
7. О. А. Есин и А. И. Левин, Ж. общ. химии, **6**, 1539, 1936; Тр. Уральск. индустр. ин-та, Сб. 2, 1937, Свердловск.
8. А. А. Салин, Вестник АН Казахск.ССР, № 8, 73, 1956.
9. В. Л. Хейфец и Б. И. Идельчик. Коррозия и борьба с ней, 4, № 1, 35, 1938.
10. В. И. Спицин, П. Н. Кадочигов, М. М. Голутвина, А. Ф. Кузина, З. А. Соколова, Методы работы с применением радиоактивных индикаторов, Изд-во АН СССР, Москва, 1955.
А. Н. Несмеянов, В. И. Баранов, К. Б. Заборенко, Н. П. Руденко, Ю. А. Приселков, Практическое руководство по радиохимии, Госхимиздат, Москва, 1956.
11. А. И. Левин, А. В. Помосов, Е. А. Укше, Руководство к лабораторным занятиям по теоретической электрохимии, Свердловск, Изд. УПИ, 1957.
12. А. Н. Фрумкин, Электродные потенциалы, Тр. II конференции по коррозии металлов, Изд-во АН СССР, 1940.
13. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
14. О. А. Есин, Тр. Уральск. индустр. ин-та, Свердловск, Сб. 27, 52, 1947.
15. Е. А. Укше, А. И. Левин, Докл. АН СССР, **100**, 943, 1955.

ON THE MECHANISM OF RETARDATION OF CORROSION BY THE APPLICATION OF EXTERNAL CURRENT AND THE CONCURRENT DISCHARGE OF ZINC AND HYDROGEN IONS

A. I. Levin **and** ***V. I. Falicheva*** *(Sverdlovsk)*

Summary

The rate of corrosion of a cathodic zinc deposit in 2 N H_2SO_4 in the absence of cur-
nt and on cathodic polarization by application of an external current has been studied
th the aid of radio tracers. The dissolution rate of the zinc was found to be the greatest
the absence of current and to fall markedly on applying an external current. It has
en shown that corrosion of the already deposited zinc stops completely after a given
rotective» potential has been reached. This is due to a certain rearrangement of the
ctrical double layer at the metal-solution interface. The conclusion has been
wn that hydrogen evolution in that case is due to the primary electrodic reaction of
drogen ion discharge rather than from the autodissolution of the metal deposited
the cathode.

The results obtained are in good agreement with the relationships of concurrent
ic discharge and with the slow discharge theory.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 4

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ИОНООБМЕННОЙ СОРБЦИИ

II. КИНЕТИКА ОБМЕНА С УЧАСТИЕМ ВОДОРОДНЫХ ИОНОВ

О. П. Федосеева, Е. П. Чернева и Н. Н. Туницкий

В настоящее время достаточно хорошо изучены простые формы ионного обмена: самодиффузия [1—3] и диффузия ионов-микрокомпонентов в смолах различных катионных форм [4, 5]. Бойд и Солдано [5] изучили самодиффузию ионов Na и Zn в смешанных формах обменников. Они нашли, что самодиффузия одновалентных ионов происходит быстрее, чем их диффузия в обменниках, содержащих двухвалентные катионы, двухвалентные катионы также диффундируют быстрее в обменники, содержащие одновалентные катионы, чем в обменник, содержащий двухвалентные катионы. В последнее время появились работы [6, 7], посвященные изучению полного обмена, при котором происходит изменение катионной формы обменника. При обмене катионов с различными подвижностями в обменнике возникает электрическое поле, которое замедляет быстро движущиеся катионы и ускоряет медленно движущиеся, так что в процессе обмена сохраняется условие электронейтральности. При этом скорость обмена можно характеризовать эффективными коэффициентами диффузии $D_{эфф}$, которые имеют промежуточное значение между коэффициентами диффузии обменивающихся катионов в смолах соответствующих катионных форм. В работе [6] дано уравнение, в котором величина $D_{эфф}$ выражена через концентрации катионов в обменнике a_1 и a_2, их заряды e_1 и e_2 и коэффициенты диффузии обменивающихся катионов D_1 и D_2, являющихся функциями катионного состава смолы:

$$D_{эфф} = \frac{D_1 D_2 (e_1 a_2 + e_2 a_1)}{D_1 e_1 a_1 + D_2 e_2 a_2}. \quad (6)$$

Это уравнение дает лишь качественное представление о процессах, происходящих при полном обмене. Если концентрация одного из катионов стремится к нулю, то эффективный коэффициент диффузии стремится к коэффициенту диффузии этого катиона. Таким образом из уравнения (6) видно, что скорость процесса обмена определяется катионами, присутствующими в смоле в микроколичестве.

В нашей работе изучались процессы полного обмена катионов и предельные случаи обмена: самодиффузия и диффузия ионов-микрокомпонентов в смолах различных катионных форм. При изучении полного обмена нами рассматривались начальные и конечные стадии обмена, в которых один из обменивающихся катионов присутствует в смоле в относительно малом количестве по сравнению с другим. Эффективные коэффициенты диффузии, вычисленные для этих стадий обмена, сравнивались с коэффициентами диффузии ионов-микрокомпонентов в смолах различных катионных форм. Полный обмен характеризуется изменением катионной формы обменника, которое в свою очередь приводит к изменению его набухаемости в процессе обмена. Это обстоятельство затрудняет изучение полного обмена и усложняет расчеты. Поэтому одновременно с изучением полного обмена в смолах нами изучался обмен катионов через катионит

зые мембраны, изготовленные из полистирольных сульфосмол. В этом слу-
нае процесс обмена происходит в простых стационарных условиях, что
очень упрощает расчеты.

При обмене катионов с разными подвижностями через мембрану в ней
так же, как и в случае полного обмена в смолах, возникает электрическое
поле, которое в этом случае может быть измерено.

Экспериментальная часть

Методика измерения кинетики ионного обмена в смолах. Кинетика катионного обмена изучалась на полистирольных смолах с различным содержанием дивинилбензола*: повышенным, нормальным и пониженным. Перед опытом воздушно-сухая смола просеивалась через сита с близким диаметром отверстий: 0,23—0,29 *мм* и 0,37—0,445 *мм*, а затем переводилась в требуемую катионную форму. Средний диаметр частиц смолы в набухшем состоянии измерялся под микроскопом. Для получения среднего результата определялись диаметры 400 частиц смолы. Частицы смолы с повышенным содержанием дивинилбензола имели правильную сферическую форму. Частицы смолы с пониженным и нормальным содержанием дивинилбензола имели неправильную форму, поэтому размеры частиц измерялись в двух направлениях.

Кинетические опыты проводились при 19—20° С. Опыты по обмену одновалентных катионов проводились с растворами, имеющими концентрацию 0,165 N, а при обмене двухвалентных катионов использовались растворы с концентрацией 0,25 N и N. Для проведения кинетических опытов был выбран метод радиоактивных индикаторов. Методика проведения опытов была аналогична описанной в литературе [3—6]: 0 *мг* воздушно-сухой смолы отвешивалось в кювету, дно которой представляло собой мелкую никелевую сетку. Сверху смола также закрывалась сеткой. Маленькая кювета помещалась в прибор из нержавеющей стали, который плотно закрывался крышкой. В время опытов через смолу пропускался раствор со скоростью 8—10 *м/сек*.

Опыты проводились по адсорбционной или десорбционной методике. В первом случае радиоактивный изотоп вводился в протекающий раствор, а во втором случае — смолу. При работе по адсорбционной методике смола вначале промывалась раствором, содержащим тот же катион, что и смола, для заполнения ее пор раствором; после чего через смолу в течение определенного времени пропускался раствор, содержащий замещающий катион, меченный радиоактивным изотопом. В этом случае измерялось увеличение активности смолы в зависимости от времени контакта активного раствора со смолой. Перед измерением активности смола промывалась дистиллированной водой и сушилась ацетоном до постоянства отсчетов активности.

Бо́льшая часть опытов проводилась по десорбционной методике, которая позволяла работать с малыми объемами радиоактивных растворов. В этом случае через смолу вначала пропускался радиоактивный раствор со скоростью 0,2 *см/сек* до полного насыщения смолы радиоактивным изотопом, после чего смола в течение определенного времени с большой скоростью промывалась раствором, содержащим замещающий катион, и измерялось уменьшение активности смолы в зависимости от времени контакта активного раствора со смолой. Обработка смолы перед измерением активности проводилась так же, как и в первом случае. Активность изотопов Na^{24}, Rb^{86}, Sr^{89} измерялась непосредственно на смоле. При работе с Ca^{45}, имеющим мягкое β-излучение, смола растворялась при нагревании в 2 *мл* смеси, состоящей из пергидроля и концентрированной азотной кислоты. Из общего объема отбиралось 0,2 *мл* раствора, и измерялась активность этого раствора. Обычно вся кинетическая кривая, кроме опытов с Ca^{45}, снималась на одной навеске смолы.

Коэффициенты самодиффузии, диффузии ионов-микрокомпонентов и эффективные коэффициенты диффузии для полного обмена рассчитывались по уравнению радиальной диффузии с постоянными коэффициентами диффузии [4].

Из опытных данных определялась величина F, показывающая процент обмена:

$$F = \frac{Q_t}{Q_\infty} \text{ — для адсорбционного метода,}$$

$$F = \frac{Q_0 - Q_t}{Q_0} \text{ — для десорбционного метода,}$$

Q_t — активность смолы в момент времени t, Q_0 — активность смолы до десорбции, Q_∞—активность смолы при полном насыщении.

---

* Относительная набухаемость смолы с пониженным содержанием дивинилбензола в Н-форме в воде 114%, смолы с нормальным содержанием дивинилбензола — [illegible], смолы с пониженным содержанием дивинилбензола — 70%.

По табличным данным [4] определялась величина Bt, которая соответствует опытным значениям величины F. Коэффициенты диффузии определялись по уравнению

$$D = \frac{Btr^2}{\pi^2 t}, \quad \text{где } r \text{ — радиус частиц смолы в набухшем состоянии, } t \text{ — время контакта раствора со смолой.} \tag{2}$$

Методика измерения эффективных коэффициентов диффузии катионов через мембрану. Работа проводилась с мембранами, содержащими 70% смолы КУ-2 и 30% дивинилбензола. Мембрана зажималась между двумя кюветами, имеющими объем по 180 *мл* каждая. Площадь и толщина мембраны соответственно были равны 17,3 *см*² и 0,0183 *см*. Растворы с обеих сторон мембраны перемешивались мешалками со скоростью 80 об/мин. Прибор с мембраной помещался в термостат, в котором поддерживалась температура 20° С. С обеих сторон мембраны находились растворы 1 *N* концентрации. С одной стороны мембраны помещался раствор кислоты, с другой — раствор соли. Во время опыта из обеих кювет отбирались пробы по 1 *мл*, и кислота оттитровывалась раствором щелочи. При этом измерялось увеличение концентрации кислоты в кювете с раствором соли в зависимости от времени начала опыта. Коэффициенты диффузии ионов через мембрану вычислялись по уравнению:

$$D_{\text{эфф}} = \frac{Vl}{2st} \ln \frac{c_0 - 2c_t}{c_0}, \tag{3}$$

где V — объем кюветы, l — толщина мембраны, s — площадь мембраны, t — время от начала опыта, c_0 — начальная концентрация кислоты, c_t — концентрация кислоты в кювете с солью в момент времени t.

Обсуждение результатов

Обмен между ионами водорода и ионами щелочных металлов в смолах. Наиболее простым случаем простого обмена является обмен между одновалентными ионами. Нами бы

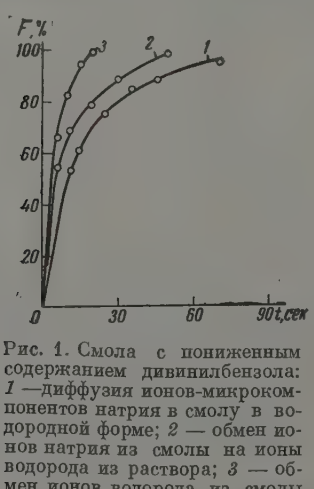


Рис. 1. Смола с пониженным содержанием дивинилбензола: *1* —диффузия ионов-микрокомпонентов натрия в смолу в водородной форме; *2* — обмен ионов натрия из смолы на ионы водорода из раствора; *3* — обмен ионов водорода из смолы на ионы натрия из раствора

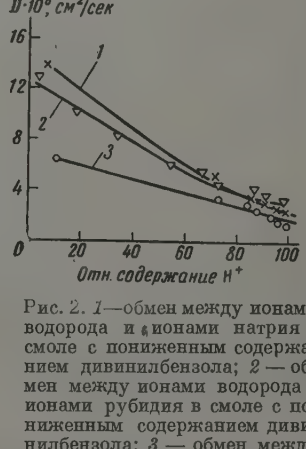


Рис. 2. *1*—обмен между ионами водорода и ионами натрия в смоле с пониженным содержанием дивинилбензола; *2* — обмен между ионами водорода и ионами рубидия в смоле с пониженным содержанием дивинилбензола; *3* — обмен между ионами водорода и ионами рубидия в смоле с нормальным содержанием дивинилбензола

изучен обмен между ионами водорода и ионами рубидия и натрия в смолах с пониженным и нормальным содержанием дивинилбензола разного зернения и некоторые предельные случаи обмена: диффузия ионов микрокомпонентов и самодиффузия.

Типичные кинетические кривые для обмена между ионами водорода и ионами натрия представлены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что наиболее быстрым процессом является обмен водородных ионов из смолы на ионы натрия из раствора, а наиболее медленным процессом — диффузия ионов-микрокомпонентов натрия в смоле в водородной форме. Это соответствует нашим представлениям о полном обмене, если предположить, что водородные ионы в смоле, так же как и в растворе, обладают очень большой подвижностью по сравнению с другими ионами. Полный обмен между ионами водорода и ионами натрия происходит с эффективными коэффициентами диффузии, лежащими между коэффициентами диффузии ионов натрия и водорода.

В табл. 1 представлены эффективные коэффициенты диффузии для обмена между ионами натрия и ионами водорода в смоле с пониженным содержанием дивинилбензола.

Таблица 1

Форма смолы	Диффундирующий в смолу ион	Время обмена, сек.	F, % обмена	$D_{эфф} \cdot 10^6$, *см²/сек.*
RNa	H^+	5	53,7	5,99
RNa	H^+	10	69,0	5,50
RNa	H^+	20	77,6	3,80
RNa	H^+	30	88,2	4,18
RNa	H^+	40	91,5	3,80
RH	Na^+	6	65,0	8,2
RH	Na^+	10	81,0	10,2
RH	Na^+	15	94,6	13,2
RH	Na^+	20	97,0	13,0

При обмене ионов натрия из смолы на ионы водорода из раствора эффективные коэффициенты диффузии уменьшаются с уменьшением содержания ионов натрия в смоле и на последних стадиях обмена становятся равны коэффициенту диффузии ионов-микрокомпонентов натрия в смоле в водородной форме. Коэффициенты диффузии натрия, находящегося в смоле в микроколичестве, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Форма смолы	Диффундирующий ион	$D \cdot 10^6$, *см²/сек.*
RNa	Na^+	3,5
RH	Na^+	2,9

При обмене ионов водорода из смолы на ионы натрия из раствора эффективные коэффициенты диффузии увеличиваются с уменьшением содержания водородных ионов в смоле. По аналогии с обменом ионом натрия из смолы на ионы водорода из раствора можно предположить, что последние стадии обмена в этом случае также определяются скоростью диффузии водородных ионов в смоле в натриевой форме.

Все сказанное об обмене между водородом и натрием полностью относится к обмену между водородом и рубидием. Зависимость эффективных коэффициентов диффузии от состава смолы представлена на рис. 2.

Эффективные коэффициенты диффузии имеют наибольшую величину при относительно малом содержании водородных ионов в смоле. Так, на последних стадиях обмена водородных ионов из смолы на ионы натрия или рубидия из раствора эффективные коэффициенты диффузии соответственно равны $13{,}2 \cdot 10^{-6}$ и $14{,}0 \cdot 10^{-6}$ *см²/сек.*, причем в первом случае в смоле содержалось 9%, а во втором — 5% водорода. Можно предположить, что на этих стадиях обмена эффективные коэффициенты диффузии близки к коэффициентам диффузии ионов водорода в смолах, содержащих ионы натрия или рубидия.

Обмен катионов через катионитовую мембрану. Был исследован обмен между ионами водорода и ионами металлов Na^+, Ca^{2+}, Ce^{3+} через катионитовую мембрану. Как и в случае полного

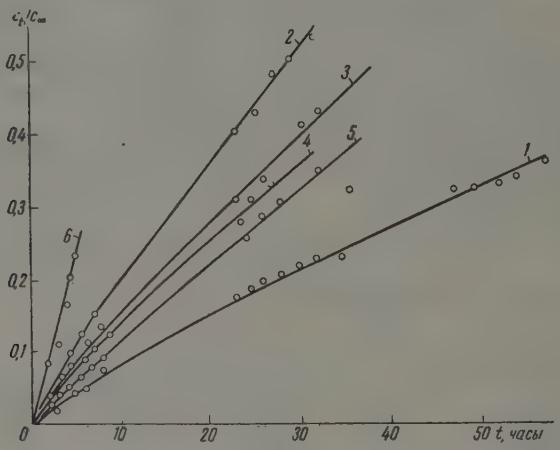


Рис. 3. *1* — 100% 1 *N* HCl; *2* — 10% 1 *N* HCl + 90% 1 *N* NaCl; *3* — 25% 1 *N* HCl + 75% 1 *N* NaCl; *4* — 50% 1 *N* HCl + 50% 1 *N* NaCl; *5* — 75% 1 *N* HCl + 25% 1 *N* NaCl, *6* — 3% 1 *N* HCl + 97% 1 *N* NaCl

обмена в смолах, при изучении обмена ионов через мембрану было интерес но выяснить вопрос о влиянии ионов водорода на кинетику обмена. Дл выяснения этого вопроса нами проводились опыты по измерению скоро стей диффузии через мембрану, при которых с одной стороны мембран

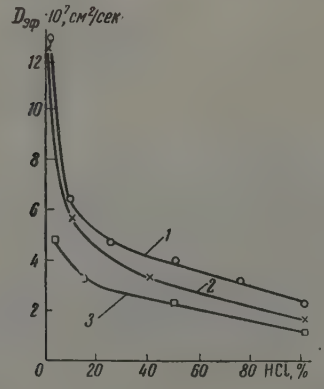


Рис. 4

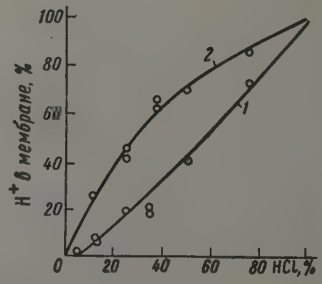


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость эффективных коэффициентов диффузии ионов через мембран относительного содержания водородных ионов в растворе: *1* — для растворов HC NaCl; *2* — для растворов HCl — $CaCl_2$; *3* — для растворов HCl — $Ce(NO_3)_3$

Рис. 5. *1* — изотерма адсорбции ионов водорода из растворов, содержащих соля кислоту и хлорид натрия; *2* — изотерма адсорбции ионов водорода из растворов, держащих соляную кислоту и хлорид кальция

помещался раствор соли, а с другой — раствор кислоты или смешанный раствор, состоящий из кислоты и соли, причем общая концентрация раствора во всех случаях оставалась постоянной. Типичные кинетические кривые для обмена между ионами водорода и ионами натрия представлены на рис. 3. Из рис. 3 видно, что процесс обмена происходит тем быстрее, чем меньше относительное содержание водородных ионов в растворе. Эффективные коэффициенты диффузии ионов через мембрану вычислялись по уравнению (3). На рис. 4 представлена зависимость эффективных коэффициентов диффузии ионов через мембрану от относительного содержания водордных ионов в растворе. Из рис. 4 видно, что эффективные коэффициенты диффузии увеличиваются с уменьшением относительного содержания водородных ионов в растворе. Так, при уменьшении содержания соляной кислоты в растворе от 50% до 1% эффективные коэффициенты диффузии увеличиваются в 5,5 раза для растворов HCl — NaCl и в 7 раз для растворов HCl — $CaCl_2$. Полученные результаты для обмена катионов через мембрану согласуются с результатами, полученными при изучении полного обмена в смолах. Нужно отметить, что эффективные коэффициенты диффузии, вычисленные по уравнению (3), должны отличаться от истинных коэффициентов диффузии, так как в расчетах берется перепад концентраций в растворах по обе стороны мембраны и не учитываются перепады концентраций на границах раздела мембрана — раствор. В случае обмена между одновалентными ионами разница между истинными и вычисленными коэффициентами диффузии, вероятно, невелика, так как мембрана и раствор в этом случае имеют близкий состав. Эта разница может быть больше для обмена между одновалентными и двухвалентными ионами, так как состав раствора и мембраны при равновесии в этом случае резко различны. Это можно видеть из рис. 5, на котором показана зависимость катионного состава мембраны от равновесного состава раствора. Нами было отмечено, что на эффективные коэффициенты диффузии большое влияние оказывает валентность обменивающихся ионов. Зависимость величины $D_{эфф}$ от валентности одного из обменивающихся ионов представлена на рис. 6. Во всех случаях вторым обменивающимся ионом был водородный ион. Влияние валентности обменивающегося иона становится тем меньше, чем меньше относительное содержание водородных ионов в растворе.

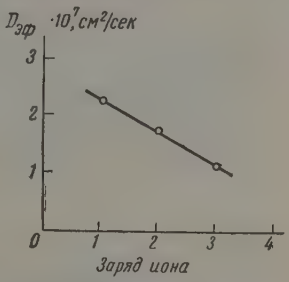


Рис. 6. Зависимость эффективных коэффициентов диффузии ионов через мембрану от заряда иона

Выводы

1. Изучена кинетика полного обмена в смолах с различным содержанием дивинилбензола между ионами водорода и ионами рубидия и натрия и некоторые предельные случаи обмена: самодиффузия ионов натрия и рубидия и их диффузия в смолах различных катионных форм.

2. Показано, что полный обмен между ионами водорода и ионами натрия и рубидия происходит с эффективными коэффициентами диффузии меньшими, чем коэффициенты диффузии ионов микрокомпонентов натрия и рубидия, диффундирующих в смоле, находящейся в водородной форме.

3. Эффективные коэффициенты диффузии увеличиваются с уменьшением относительного содержания водородных ионов в смоле. Это объясняется аномально большой подвижностью водородных ионов в смоле.

4. Исследована кинетика обмена ионов через катионитовую мембрану.

5. Показано, что эффективные коэффициенты диффузии ионов через мембрану увеличиваются с уменьшением относительного содержания водородных ионов в растворе.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
9.X.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. G. E. Boyd, B. A. Soldano, J. Amer. Chem. Soc., 75, 6091, 1954.
2. B. A. Soldano, Ann. N. Y. Acad. Sci., 57, 116, 1953.
3. H. P. Gregor, F. Tetenbaum, J. Phys. Chem., 58, 1156, 1954.
4. G. E. Boyd, A. W. Adamson, G. S. Mayers, J. Amer. Chem. Soc., 69 2836, 1947.
5. G. E. Boyd, B. A. Soldano, J. Amer. Chem. Soc., 75, 6107, 1953.
6. Н. Н. Туницкий, Е. П. Чернева, В. В. Некрасов, Ж. физ химии, 30, 2185, 1956.
7. F. Helfferich, Angew. Chemie, 68, 693, 1956.

STUDIES IN THE KINETICS OF ION EXCHANGE SORPTION

II. KINETICS OF EXCHANGE WITH PARTICIPATION OF HYDROGEN IONS

O. P. Fedoseeva, E. P. Chernyaeva and *N. N. Tunitskiˇ (Moscow)*

Summary

A study has been made of the kinetics of complete exchange between univale ions in sulfopolystyrene resins and of a number of limiting cases of complete exchang ion-microcomponent diffusion and autodiffusion. It has been shown that on comple exchange of ions the diffusion rate is determined by ions present in the resins in micr amounts. The hydrogen ions in the resins have been shown to possess higher mobilit than other ions. The apparent coefficients of diffusion of ions through a cation exchang membrane have been determined. On exchange of hydrogen with metal ions the appar diffusion coefficients increase with decrease in the relative hydrogen ion content of t solution.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 4

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОТОЧНОГО СЧЕТЧИКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ВЛАГОПРОНИЦАЕМОСТИ ПЛЕНОК ИЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ПОМОЩИ ВОДЫ, МЕЧЕННОЙ ТРИТИЕМ

Э. Э. Финкель и К. В. Чмутов

Разработанный метод измерения влагопроницаемости пленок из синтетических атериалов при помощи воды, меченной тритием [1—3], обеспечивает значительное окращение длительности испытаний при одновременном увеличении точности изерений.

Однако сам процесс измерений все же является трудоемким. Поэтому вполне стественной явилась попытка максимально упростить методику измерения, сохранив, днако, все ее достоинства. Усовершенствование методики проводилось в направлении спользования проточного счетчика. Объектом измерения в процессе опыта является еличина потока диффузии паров воды через мембрану. Анализ экспериментальных аных сводится к наблюдению за изменением величины потока диффузии во времени.

В первоначальном варианте методики изменение потока диффузии во времени егистрировалось путем последовательного отбора отдельных порций продиффундировавших паров в счетчик внутреннего наполнения (СБС-2 или СБМ-8) для измерения х активности, т. е. производилось дифференциально.

Если же все пары, диффундирующие через образец, протекают непосредственно рез счетчик, то появляется возможность наблюдать уже не отдельные точки, характеизующие возрастание потока диффузии, а вести непрерывную регистрацию интеральной величины диффузионного потока во времени.

В качестве регистрирующего прибора выгодно использовать измеритель скорости ета импульсов (интегратор) с выходом на самописец.

Проточный счетчик особенно удобен для указанной цели при работе его на одпомпонентном наполнении парами органических жидкостей или газами (вместо обычно рименяемой смеси органических паров, как гасящей компоненты, с инертными гаами). Это позволяет чрезвычайно просто осуществить поток сквозь счетчик не только аров воды, диффундирующих через исследуемый образец, но и самого наполнения. остоянная смена наполнения счетчика обеспечивает, с одной стороны, более полное и ыстрое продвижение активных паров воды сквозь чувствительный объем счетчика, а другой стороны, снижает эффект памяти за счет постоянной промывки всей системы рами органической жидкости.

Очень важным является выбор газового наполнения проточного счетчика. Обычно газонаполненный счетчик вводят смесь инертного газа с органическими парами; следние служат гасящей компонентой и исключают необходимость применения адиометрических схем внешнего гашения [4].

В принципе счетчик может вполне удовлетворительно работать и при заполнении лько органическими парами, но при этом эффективность счета становится меньше, а ато, как правило, сдвигается в область бо́льших напряжений, что не всегда являя желательным, а в ряде случаев и возможным. В рассматриваемом случае работа етчика на однокомпонентном наполнении является определяющей.

Поскольку проточные счетчики используются главным образом для измерения тивности β-излучателей (H^3, C^{14}), выбор наполнения в большинстве случаев опреляется тем, в состав какого химического соединения входит или наиболее простым особом может быть введена та или иная радиоактивная метка. Если же по тем или ым причинам метка содержится в одном соединении, а несущим газом является дру, то каждая пара должна подбираться, исходя из особенностей обоих компонентов.

В литературе имеется ряд работ, посвященных выбору однокомпонентного наполния проточных счетчиков. В качестве таковой используется бутан, CS_2 [5], метан, лен, ацетилен [6] и др.

Для выбора газового наполнения проточного счетчика (тип СБС-6), предназначного в данном случае для измерения активности паров воды, меченных тритием, оверялись его счетные характеристики при заполнении бутан-пропановой смесью,

а также парами различных органических жидкостей: ацетона, циклогексана, тетрагидрофурана, этилового спирта и др. в диапазоне давлений от 2 до 50 *мм* рт. ст.

Обследование счетных и загрузочных характеристик проточного счетчика при заполнении его бутан-пропановой смесью при различных давлениях показало, что давление ~30—40 *мм* рт. ст. обеспечивает длину плато не менее 200 V при наклоне его менее 5% на 100 V. Однако для решения поставленной задачи использование газа представляет ряд неудобств: необходимость введения газа из баллона, где он находится под значительным давлением, в вакуумную систему, необходимость частой смены баллонов и т. д.

Из опробованных паров органических жидкостей наилучшие счетные характеристики обеспечивали пары тетрагидрофурана при давлениях ~10—15 *мм* рт. ст. Тем не менее остановить на нем выбор не представлялось возможным ввиду того, что пары его очень интенсивно растворяли вакуумную смазку, что приводило к загрязнению аппаратуры, забиванию отверстий в кранах и т. п.

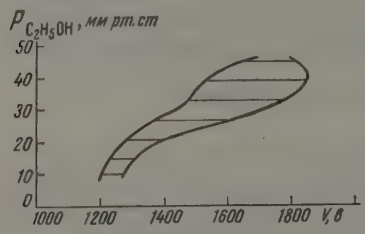


Рис. 1

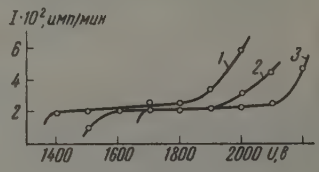


Рис. 2

Рис. 1. Область рабочих напряжений и длина плато проточного счетчика в зависимости от давления паров этилового спирта

Рис. 2. Изменение счетной характеристики проточного счетчика при варьировании величины потока паров этилового спирта: *1*—21, *2*—32 и *3*—42 *мм* рт. ст.

Наиболее подходящим наполнением оказались пары этилового спирта. На рис. показана зависимость протяженности плато счетчика и интервала рабочих напряжений от давления паров спирта в нем. Оптимальный результат получается при давлениях ~25—40 *мм* рт. ст.

Поток паров этилового спирта через счетчик задается испарением из жидкой фазы по одну сторону счетчика, и непрерывной откачкой (или вымораживанием при помощи ловушки, охлаждаемой жидким азотом) по другую его сторону. Величина потока контролируется по реометру. Статическая и динамическая характеристики проточного счетчика не обнаруживают какой-либо разницы.

Проверялось также изменение счетной характеристики проточного счетчика при варьировании величины потока несущих паров от 100 до 200 *мл/мин* (20—40 *мм* рт. ст.). При этом установлено, что длина плато практически не изменяется, а эффективность счета при неизменной внешней нагрузке остается постоянной (абсолютная скорость счета импульсов не меняется)*. Область же рабочих напряжений при повышении давления в счетчике на 10 *мм* рт. ст. (рис. 2) сдвигается в сторону больших напряжений примерно на 100 V.

Для проточных счетчиков снимались также загрузочные характеристики, определялось мертвое время и проверялась правильность работы в совокупности с радиометрической аппаратурой путем анализа статистики случайных распределений.

Проведенное обследование показало, что пары этилового спирта могут быть использованы в качестве газового наполнения проточного счетчика, предназначенного для измерения активности водяных паров, меченных тритием, с точки зрения качества его счетных и загрузочных характеристик, а также исходя из давления насыщающих паров при комнатных температурах и их способности растворять вакуумную смазку.

Следует отметить, что использование паров спирта, как несущего газа для водяных паров, имеет и некоторые практические неудобства, а именно: прохождение большого количества спирта через ловушку, охлаждаемую жидким азотом, приводит к довольно быстрому ее заполнению; поэтому приходится либо использовать ловушку большого объема, либо сравнительно часто освобождать ее от накопившегося конденсата.

* Постоянство эффективности счетчика при изменении величины потока несущих паров может иметь место только при внешней загрузке. Если же снимать характеристику счетчика под воздействием внутреннего источника, т. е. при протекании через него несущего газа, в который радиоактивная добавка (в виде паров воды) вводится с постоянной скоростью, то в этом случае эффективность счетчика обязательно будет зависеть от величины потока и, как легко видеть, окажется тем больше, чем меньше величина потока. Это обстоятельство, как подробнее будет сказано ниже, открывает дополнительные возможности регулировки пределов измерений при определении влагопроницаемости рассматриваемым методом.

Принципиальная схема конструкции вакуумной установки для измерения влагопроницаемости пленок из синтетических материалов при помощи воды, меченной тритием, активность которого измеряется проточным счетчиком типа СБС-6, показана на рис. 3.

Конструкция представляет собою три автономные вакуумные диффузионные ячейки (на рис. 3 показана лишь одна из них), имеющие индивидуальные резервуары с радиоактивной водой и проточные счетчики, объединенные общей системой откачки и питания наполняющим счетчики газом.

Исследуемый образец зажимается вакуумно плотно между двумя половинами диффузионной ячейки *11* (*А* и *Б*), которая присоединяется к установке при помощи шлифов *8*, *9*, *10*.

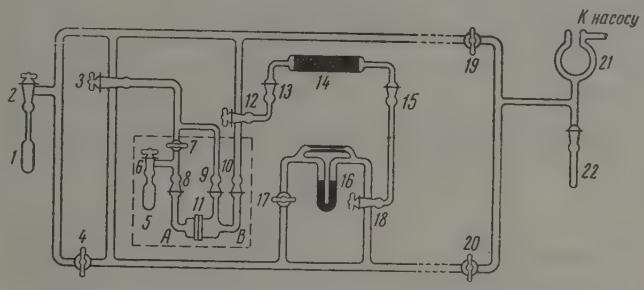


Рис. 3. Принципиальная схема установки для измерения влагопроницаемости пленок из синтетических материалов при помощи воды, меченной тритием, использующей проточные счетчики

Система откачивается до высокого вакуума, степень которого контролируется либо термоманометрической лампой, либо ионизационным манометром — в зависимости от диапазона измеряемых давлений. Затем все краны на установке перекрываются.

Кран *4* разделяет два возможных пути для откачки ячеек через краны *19* и *20* для того, чтобы разграничить «чистую» и «грязную» линии и предотвратить по возможности самым возможное заражение радиоактивными парами всей вакуумной установки.

При помощи кранов *2* и, например, *3* в правую часть диффузионной ячейки *Б* поступается через шлиф *9* ток паров спирта, который проходит через проточный счетчик *14*, реометр *16*, и откачивается насосами последовательно через краны *17* и *20*. Требуемая величина потока паров спирта задается положением крана *3*, на пробке которого отшлифована канавка переменного сечения, облегчающая точную дозировку впускаемых паров, и контролируется по реометру*.

После установления постоянного потока через счетчик проверяется его натуральный фон.

Затем краном *6* резервуар *5*, содержащий меченную тритием воду, присоединяется к левой половине диффузионной ячейки *А*, в которой пары будут находиться при повышающем давлении, соответствующем температуре опыта. Пары воды, диффундирующие через образец, попадают в правую половину диффузионной ячейки *Б* и вместе с потоком паров спирта проходят через счетчик *14*, имеющий выход на радиометр типа *Б* или измеритель скорости счета импульсов.

Пары радиоактивной воды непрерывно откачиваются из счетчика вместе с парами спирта и, проходя через ловушку *21*, охлаждаемую жидким азотом, вымораживаются полностью, чем предотвращается попадание трития в атмосферу лаборатории. Для гарантирования безопасности работы выхлопной клапан вакуумного насоса выведен в вытяжную вентиляцию.

Каждая ячейка помещена в индивидуальный воздушный термостат. В термостатируемый объем входят резервуар с радиоактивной водой и диффузионная ячейка (на рис. 3 ограничены пунктирной линией). Управление вакуумными кранами, находящимися в термостате (*6* и *7*), осуществляется при помощи штоков, ручки которых выведены за его пределы. Доступ в термостат для смены образца обеспечивается через переднюю стеклянную стенку.

Каждая ячейка имеет индивидуальное термостатирующее устройство, а потому работа может производиться одновременно в трех различных температурных режимах.

Величина потока диффузии водяных паров через образец контролируется измерением влажности.

По данным для стационарного потока диффузии рассчитывается коэффициент вла-

* Калибровка реометров производилась по методу, описанному в [7].

гопроницаемости P. Графическое интегрирование кривых изменения во времени потока диффузии водяных паров через образец дает возможность получить непосредственную зависимость количества продиффундировавших паров от времени опыта и определить время отсечки ϑ. Последнее — по известному методу Бэррера — позволяет вычислить коэффициент диффузии D. Зная же P и D, можно рассчитать и коэффициент растворимости h. Таким образом результаты опыта позволяют определить все параметры, характеризующие поведение образца во влажной среде.

Использование проточного счетчика при измерении влагопроницаемости пленок из синтетических материалов при помощи воды, меченной тритием, не только упрощает методику работы, но и открывает новые возможности для регулировки пределов измерений без существенных изменений в условиях эксперимента.

Как известно, каждый счетчик — в зависимости от газового наполнения и геометрии — обладает определенной загрузочной характеристикой, т. е. зависимостью скорости счета импульсов от дозы облучения. По мере увеличения загрузки счетчика скорость счета сначала возрастает пропорционально, затем начинает расти медленнее, достигает максимума и, наконец, начинает падать [4]. Такой ход загрузочной характеристики обусловлен тем, что с увеличением дозы облучения все большее и большее число распадов приходится в моменты горения счетчика, т. е. в периоды его нечувствительности к излучению.

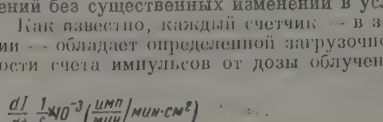


Рис. 4. Изменение величины потока диффузии водяных паров во времени через полиэтиленовые пленки: полученное при помощи проточного счетчика *1* — толщина 0,3 *мм*; *2* — толщина 0,1 *мм*

Без специальной градуировки и целого ряда предосторожностей работать со счетчиком можно только в пределах линейной части его загрузочной характеристики, конец которой и определяет предельно допустимую скорость счета импульсов данной конструкции счетчика.

Анализ загрузочных характеристик счетчиков внутреннего наполнения типа СБС-2 и СБМ-8 показывает, что максимально допустимая скорость счета импульсов (конец линейной части) не превышает $2{,}5\cdot 10^4$ и $3{,}5\cdot 10^4$ *имп/мин* соответственно. При бо́льших скоростях счета импульсов загрузочная характеристика начинает заметно отклоняться от прямой линии, и нарушается пропорциональность между скоростью счета импульсов и дозой облучения счетчика внутренним газообразным источником.

Легко показать, что диапазон скоростей счета импульсов в пределах от $5\cdot 10^2$ *имп/мин* (уровень натурального фона) до $2\cdot 10^4$ *имп/мин.* (предельно допустимая скорость счета импульсов для счетчиков типа СБС-6), позволяет перекрыть лишь полтора порядка в коэффициентах влагопроницаемости.

Если же предполагается измерять материалы, отличающиеся по проницаемости больше, чем на полтора порядка, необходимо либо использовать воду, меченную тритием меньшей удельной активности, либо тем или иным способом ограничивать количество радиоактивных паров, попадающих в счетчик в единицу времени.

Уменьшением удельной активности воды можно несколько расширить диапазон измерений, но для получения достаточной точности в радиометрических измерениях придется увеличить суммарное количество водяных паров, вводимых в счетчик. Однако известно, что с увеличением парциального давления водяных паров в составе наполняющего счетчик газа длина плато сокращается, и наклон его увеличивается. Поэтому желательно использовать иные возможности для расширения диапазона измерений.

В первоначальном варианте методики изменение потока диффузии во времени регистрировалось путем последовательного отбора отдельных порций продиффундировавших через образец паров воды в счетчик для измерения их активности.

Далее, диапазон измерений расширялся использованием не одного, а 10 счетчиков одинаковой геометрии, соединенных в одну общую пачку, у которой рабочие объемы сообщались, а электрические цепи (катоды и аноды, соответственно) были соединены параллельно [8]. Так как мертвое время каждого счетчика не связано с мертвым временем другого, разрешающая способность подобного устройства оказалась значительно выше, чем у одного счетчика.

Необходимость в такого рода схемах отпадает при использовании проточного счетчика. Как уже упоминалось, эффективность проточного счетчика при рассматриваемых условиях проведения эксперимента зависит от величины потока газа. Действительно, при постоянной скорости прохождения радиоактивных паров через исследуемую мембрану количество их, находящееся в чувствительном объеме счетчика в единицу времени, будет обратно пропорционально скорости движения потока несущего газа.

Экспериментально показано, что при изменении величины потока паров спирта от 50 до 150 *мл/мин* эффективность счетчика меняется, соответственно, от 65 до [illegible]. Таким образом, меняя величину потока паров спирта, можно легко регулировать эффективность счетчика, а следовательно, и диапазон измерений.

Применение проточного счетчика свело длительность испытаний к нескольким часам (для пленок толщиной 0,1—0,5 *мм* из среднеполярных материалов).

На рис. 4 показаны типичные кривые зависимости величины диффузионного потока от времени для полиэтиленовых пленок толщиной 0,1 и 0,3 *мм*, полученные при помощи проточного счетчика.

Выводы

1. Развитием разработанного ранее метода измерения влагопроницаемости пленок из синтетических материалов при помощи воды, меченной тритием, явилось использование проточного счетчика типа СБС-6.

2. Установлено, что в качестве несущего газа при измерении активности водяных паров, меченных тритием, наиболее удобно использовать пары этилового спирта.

3. Для измерения влагопроницаемости синтетических материалов при помощи проточного счетчика сконструирована специальная вакуумная установка, позволяющая испытывать одновременно три различных образца в индивидуальных температурных режимах.

4. Использование проточного счетчика позволяет изменять пределы измерений путем варьирования величины потока несущего газа.

Институт кабельной промышленности
Москва
Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
1.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Э. Финкель, Ж. физ. химии, **31**, 1957.
2. Э. Э. Финкель, Тр. Всес. научн.-техн. конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке, 4—12 апреля 1957 г., Москва, т. 1, Изотопы и излучения в химии, Изд-во АН СССР, М., 1958.
3. E. E. Finkel, International conference on radioisotope in scientific research, Paris, 9—20 sept. 1957, Printed in Great Britain, Pergamon Press, London.
4. В. Векслер, Л. Грошев, Б. Исаев, Ионизационные методы исследования излучений, ГТТИ, 1949.
5. Atomics and atomic technology, **5**, № 5, 157, 1954.
6. G. Nilsson, G. Aniansson, Nucleonics, **13**, 38, 1955.
7. К. В. Чмутов, Техника физико-химического исследования, ГХИ, 1954.
8. A. Trost, Z. Phys., **117**, № 17, 1941.

THE APPLICATION OF A FLOW COUNTER FOR MEASURING THE MOISTURE PERMEABILITY OF FILMS FROM SYNTHETIC MATERIALS WITH THE AID OF TRITIUM LABELLED WATER

***E. E. Finkel'* and *K. V. Chmutov* (*Moscow*)**

Summary

A development of the previously devised method for measuring the moisture permeability of synthetic materials with the aid of tritium labelled water was the utilization of a flow counter of the type SVS-6. It was found that the most convenient carrier gas for measuring the activity of water vapors labelled with tritium were ethyl alcohol vapors. Their flow through the counter is maintained at a set level by vaporization from the liquid phase at one side of the counter and by continuous evacuation on the other.

A special vacuum arrangement has been designed for this method permitting the simultaneous testing of 3 different specimens under different temperature conditions, generally.

By using the flow counter the limits of measurement can be very easily changed by changing the magnitude of flow of the carrier gas.

Facilitation of the measurements by employing the flow counter in comparison with the internal filling counter enabled one to shorten the duration of tests from several days to a few hours.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 4

ДИСКУССИЯ

КИСЛОРОДНОЕ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ НА НИКЕЛЕВОМ АНОДЕ

Я. И. Турьян

Исследование кислородного перенапряжения на никелевом аноде, помимо теоретического значения, представляет большой практический интерес. В отличие от водородного перенапряжения, механизм кислородного перенапряжения, в силу интенсивного взаимодействия кислорода с металлом, в очень большой степени определяется материалом электрода, и поэтому здесь менее возможно широкое теоретическое сообщение.

В последнее время появился ряд работ, в которых количественно рассмотрен механизм кислородного перенапряжения на никелевом аноде. Это является известным прогрессом в малоизученной области (электрохимии никелевого анода), в которой ещё до конца 40-х годов господствовали лишь качественные представления.

Для дальнейшего развития теории кислородного перенапряжения целесообразно критически рассмотреть и сопоставить результаты различных работ по кислородному перенапряжению на никелевом аноде. Это тем более важно сделать, так как в некоторых работах, на наш взгляд, содержатся весьма спорные положения.

В наших работах [1—4] получена подробная поляризационная кривая, снятая на никелевом аноде в 7,5 *N* KOH в очень широком интервале плотностей тока $5 \cdot 10^{-6}$—9 А/*см*^{2} и при различных температурах. На рисунке представлена эта кривая для 25°С, построенная на основании результатов из [1] и [4]. Особенностью этих измерений является то, что для каждой плотности тока достигалось максимально возможное окисление поверхности никелевого анода, и тем самым были получены установившиеся во времени потенциалы. Кривая снималась от бо́льших плотностей тока к меньшим. На кривой отчетливо видны четыре различных участка: *I*—*IV* (рисунок). Два из них *I* и *III* в полулогарифмических координатах — прямые. *I* описывается уравнением [1, 2]:

$$\eta = \text{const} + \frac{RT}{2F} \ln i \qquad (1)$$

и *III* — уравнением [4]

$$\eta = \text{const} + \frac{RT}{0{,}45F} \ln i, \qquad (2)$$

η — кислородное перенапряжение, i — плотность тока.

Исходя из этих экспериментальных данных, мы следующим образом объясняем [1—4] механизм кислородного перенапряжения.

При низких плотностях тока (участок *I*) лимитирующей стадией является процесс образования высшего окисла [1, 2]:

$$Ni_2O_3 + O = 2NiO_2$$

либо

$$Ni_2O_3 + 2OH = 2NiO_2 + H_2O,$$

что теоретически приводит к кинетическому уравнению (1) (η не должно зависеть от концентрации щелочи). По-видимому, правильнее, как это делают Л. М. Елин, Т. И. Борисова и Ц. И. Залкинд [5], высший окисел представлять не как NiO_2, а как Ni_2O_4.

При высоких плотностях тока, включая промышленные плотности тока (участок *III*), лимитирующей стадией является процесс разряда гидроксильных ионов:

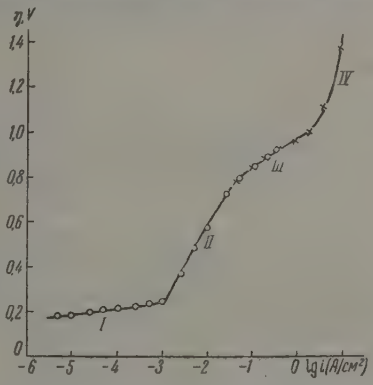
$$OH^- - e = OH.$$

Для очень крутого участка *II* характерен смешанный контроль, включая замедленность разрушения высшего окисла, а также разряда гидроксильных ионов. Поскольку скорость последнего процесса очень чувствительна к степени окисления

верхности электрода, а поверхностная концентрация NiO_2 (в твердом растворе) на этом участке растет с ростом плотности тока, то отсюда — большая крутизна поляризационной кривой. Изменение состояния поверхности анода с изменением плотности тока обусловливает на этом участке *II* длительное изменение потенциала после включения новой плотности тока.

Участку *III* соответствует полное или максимальное покрытие поверхности анода NiO_2. Это подтверждает осциллографическое исследование никелевого анода в области больших плотностей тока [6].

Участок *IV*, возможно, связан с возникновением еще более высокого окисла. Естественно предположить, что при столь больших плотностях тока (начиная с участка *II*) кислород выделяется не только через образование и разрушение высших окислов, но и по другим параллельно идущим процессам [1, 2].



Необходимо отметить, что протяженность участка *III* сокращается с повышением температуры [4]. Это связано с тем, что для поддержания полного покрытия поверхности высшим окислом NiO_2 требуется определенная поверхностная концентрация активного кислорода, которая достигается при плотностях тока тем бо́льших, чем выше температура. Нужно также иметь в виду ускоряющуюся с повышением температуры диффузию кислорода в глубь электрода. В связи с этим протяженность участка *III* при высоких температурах можно увеличить очень продолжительной поляризацией анода при большой плотности тока и высокой температуре [1, 2].

Одновременно и независимо от нас нижний участок *I* поляризационной кривой был детально исследован А. И. Красильщиковым с сотрудниками [7—10], которые пришли к следующему экспериментальному уравнению:

$$\eta = \text{const} + 0{,}70\frac{RT}{F}\ln i - 0{,}74\ln[OH^-]. \qquad (6)$$

В отличие от нас, авторы [7—10], по-видимому, работали с неполностью окисленными никелевым анодом.

По мнению этих авторов [8], замедленной стадией является процесс:

$$O^- - e + Ni_2O_3 = Ni_2O_4, \qquad (7)$$

. е., как и у нас [1], процесс образования высшего окисла, но идущий по другой схеме. Авторы [8] также заметили начало крутого участка *II* (рисунок) и, подобно нам, объяс-или появление его, как результат увеличения количества высшего окисла.

Представляет интерес, с целью проверки механизма кислородного перенапряже-ия, предложенного авторами [7—10], подсчитать стандартный потенциал системы -/OH^-. Мы выполнили этот расчет, исходя из данных, приведенных у Латимера 11]:

$$2OH^- + 2H^+ = H_2O + \frac{1}{2}O_2 + H_2, \quad \Delta F^\circ = +18{,}31 \text{ ккал}; \qquad (8)$$

$$\frac{1}{2}O_2 + \frac{1}{2}H_2 = O^-(\text{г}) + H^+, \quad \Delta H^\circ = -13{,}12 \text{ ккал}. \qquad (9)$$

сожалению, для процесса (9) отсутствует значение ΔF°, и нам пришлось восполь-оваться значением $\Delta H'$. Мы полагаем, что ошибка от этой замены невелика, во всяком учае не скажется на окончательном выводе, так как ΔF°, скорее всего, будет также еть отрицательное значение.

Расчет дал следующее значение стандартного потенциала процесса:

$$2OH^- = H_2O + O^- + e, \qquad (10)$$

=+ 0,23 V (н. в. э.), или относительно обратимого кислородного электрода в рас-оре с активностью ионов OH^-=1, φ° = —0,17 V. Таким образом даже при давлении /ионов=1 *атм* еще не достигается обратимый кислородный потенциал. Если же есть, что максимальное значение η_{O_2}, найденное в работах [7—10], было порядка 0,4 V, этой величине должно соответствовать давление O^--ионов, 10^{10} *атм**. Следова-

* В этом расчете мы принимали, согласно работам [7—10], что процесс (10), и соответствующие ему две стадии, идут достаточно быстро, и к ним приложимо тер-динамическое уравнение.

тельно, результаты расчета стандартного потенциала O^-/OH^- ставят под сомнение правильность выбранной авторами [7—10] лимитирующей стадии (7). В то же время, расчеты стандартных потенциалов OH/OH^- и O/OH^-, выполненные Хиклингом и Хиллом [12], подтверждают выбранную нами лимитирующую стадию (3) или (4) [стадия (3) при перенапряжении не выше 1,2 V].

С. А. Гантман и П. Д. Луковцев [13], исследовавшие кислородное перенапряжение на полностью заряженном окисноникелевом электроде щелочного аккумулятора, подтвердили сделанный нами вывод о лимитирующей стадии (5) при больших плотностях тока. Рассматривая кинетику выделения кислорода на не полностью заряженном окисноникелевом электроде, авторы [13] допустили неточность при выводе кинетического уравнения для лимитирующей стадии:

$$2O \rightarrow O_2. \tag{11}$$

Вместо

$$i = k_6 [OH^-]^4 \exp\left(\frac{2\varphi F}{RT}\right) \tag{12}$$

правильное уравнение будет

$$i = k_6 [OH^-]^4 \exp\left(\frac{4\varphi F}{RT}\right). \tag{13}$$

Отсюда следует, что предположение о лимитирующей стадии (11), вопреки мнению авторов [13], не приводит к теоретическому уравнению, согласующемуся с опытом.

Л. М. Елина, Т.И. Борисова и Ц. И. Залкинд [5], подобно нашим результатам, для низких плотностей тока получили экспериментальное уравнение (1), а для высоких плотностей тока — уравнение типа (2). В отличие от работ [7—10], эти авторы нашли для низких плотностей тока независимость кислородного перенапряжения от концентрации щелочи. Это также согласуется с механизмом кислородного перенапряжения, предложенным нами [лимитирующая стадия (3) или (4)]. Однако авторы [5] по-другому объяснили свои экспериментальные данные. Они полагают, что лимитирующей стадией при низких плотностях тока будет не образование высшего окисла, а процесс распада его по схеме:

$$Ni_2O_4 = Ni_2O_3 + \frac{1}{2} O_2. \tag{14}$$

Подобная запись промежуточной стадии с 1/2 молекулы кислорода привела авторов [5] к неправильному кинетическому уравнению:

$$\varphi = \text{const} + \frac{RT}{2F} \ln i - \frac{RT}{F} \ln [OH^-], \tag{15}$$

в то время как правильный вывод для лимитирующей стадии (14) дает уравнение:

$$\varphi = \text{const} + \frac{RT}{4F} \ln i - \frac{RT}{F} \ln [OH^-], \tag{16}$$

не согласующееся с экспериментальными данными тех же авторов [5].

Мине, Сейяма и Сакаи [14] подтвердили наблюдавшиеся нами [1, 2] для концентрированного раствора щелочи три участка поляризационной кривой (*I*, *II* и *III* рисунок). Эти авторы, основываясь на рентгенографических и электронографических исследованиях [15, 16] окислов никеля, образующихся на никелевом аноде, приводят схему выделения кислорода с участием не Ni_2O_3, а $NiOOH$:

$$NiOOH + OH = NiO_2 + H_2O. \tag{17}$$

Эта лимитирующая стадия, в отличие от стадии (4), приводит к кинетическому уравнению:

$$i = K \exp\left(\frac{\eta F}{RT}\right), \tag{18}$$

не согласующемуся с опытом.

Однако, если представить процесс окисления $NiOOH$ идущим через атомарный кислород:

$$2\,NiOOH + O = 2\,NiO_2 + H_2O, \tag{19}$$

то получается кинетическое уравнение:

$$i = K \exp\left(\frac{2\eta F}{RT}\right), \tag{20}$$

согласующееся с опытом.

Бокрис [17] рассмотрел большее число схем выделения кислорода без участия окислов. Из приведенных этим автором лимитирующих стадий и соответствующих им кинетических уравнений * для никелевого анода наибольший интерес представляет стадия:

$$2OH = O + H_2O, \tag{21}$$

дающая кинетическое уравнение (20), введенное впервые нами [1], а также стадия:

$$OH + OH^- - e = O + H_2O, \tag{22}$$

которая, согласно Бокрису [17], дает кинетическое уравнение:

$$i = k\,[OH^-]^2 \exp\left(\frac{3\varphi F}{2RT}\right), \tag{23}$$

аналогичное уравнению, выведенному А. Н. Красильниковым с сотрудниками [7—10], исходившими из другой кинетической схемы, а именно: процесса (7).

По-видимому, по недоразумению Бокрис [17] приписал авторам [5] выбор и обоснование лимитирующей стадии (4), т. е. стадии образования высшего окисла, в то время как эта стадия, как лимитирующая, была впервые рассмотрена нами [2]. Авторы [5] считали, как отмечалось выше, что лимитирующей стадией будет процесс не образования, а распад высшего окисла.

В заключение следует отметить, что многие авторы, пользуясь цифровым материалом по кислородному перенапряжению на никелевом аноде, не обращают внимания на то, что кислородное перенапряжение в значительной степени зависит от фактора времени. Это особенно заметно при высокой температуре, соответствующей промышленному электролизу воды. Чаще всего в учебной [19] и справочной литературе приводятся для высоких температур крайне заниженные значения кислородного перенапряжения, взятые из книги Пфлейдерера [20]. Чтобы это проиллюстрировать, в таблице приведены величины из [20] и, для сравнения, величины, найденные Грубе и Фогом [21] и нами [1, 2] из установившихся во времени потенциалов, которые достигались через 5—8 суток непрерывной поляризации.

i, А/см²	η,[20]:80 °C, 16% NaOH	η,[21]:60 °C, 7 N KOH	η,[1]:80 °C, 7,5 N KOH
0,01	0,31	0,396	0,392
0,025			0,469
0,05	0,36		0,567
0,1	0,40	0,735	0,648
0,2	0,43		0,707
0,3			0,747

Очевидно, что для практических целей важны именно эти, установившиеся во времени величины кислородного перенапряжения. При сравнении результатов, полученных в NaOH и KOH, следует иметь в виду, что природа катиона (Na^+, K^+) практически не влияет на кислородное перенапряжение [22].

Кишиневский государственный университет

Поступила 28.VI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Турьян, Диссертация, Среднеаз. индустр. ин-т, 1948.
2. В. Н. Фисейский и Я. И. Турьян, Ж. физ. химии, **24**, 567, 1950.
3. В. Н. Фисейский и Я. И. Турьян, Тр. Среднеаз. политехн. ин-та, **2**, 42, 46, 1950.
4. Я. Н. Турьян и И. С. Гольденштейн, Ж. прикл. химии, **28**, 379, 1956.
5. Л. М. Елина, Т. И. Борисова и Ц. И. Залкинд, Ж. физ. химии, **28**, 785, 1954.
6. Я. И Турьян и Ю. С. Городецкий, Докл. АН СССР, **117**, 4, 655, 1957.
7. Л. М. Волчкова, А. И. Красильщиков, Ж. физ. химии, **23**, 441, 1949.
8. Л. М. Волчкова, А. И. Красильщиков и Л. Г. Антонова, Тр. ГИАП, **1**, 222, 1953.
9. А. И. Красильщиков, Л. М. Волчкова, Л. Г. Антонова, Ж. физ. химии, **27**, 512, 1953.

* В ранее опубликованной работе [18] многие угловые коэффициенты этих уравнений были найдены неверно.

10. А. И. Красильщиков, Л. М. Волчкова, Тр. ГИАП, 5, 343, 1956.
11. В. Латимер, Окислительное состояние элементов и их потенциалы в водных растворах, ИЛ, 1954, стр. 42.
12. A. Hickling a. S. Hill, Trans. Faraday Soc., **331**, 557, 1950.
13. С. А. Гантман и П. Д. Луковцев, Тр. Совещ. по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 504.
14. T. Minc, T. Seiyma a. W. Sakai, J. Chem. Soc., Japan. Industr. Chem. Soc., 58, 725, 1955.
15. O. Glemser, J. Einerhand, Z. Elektrochem., **54**, 302, 1950.
16. T. Seiyma, M. Abo, W. Sakai, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Soc., **57**, 343, 1954.
17. J. O. M. Bockris, J. Chem. Phys., **24**, 817, 1956.
18. J. O. M. Bockris, Modern aspects of electrochemistry, London, 1954, стр. 229.
19. В. Г. Хомяков, В. П. Машовец, Л. Л. Кузьмин, Технология электрохимических производств, Госхимиздат, 1948, стр. 198.
20. Г. Пфлейдерер, Электролиз воды, Химтеорет, 1935, стр. 15.
21. G. Grube u. A. Vogt, Z. Elektrochem., 44, 353, 1938.
22. A. Hickling a. S. Hill, Trans. Faraday Soc., **331**, 550, 1950.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 4

ПО ПОВОДУ СТАТЬИ БХАТНАГАРА, БИСВАСА И ГАРПУРИ О ТЕОРИИ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Ю. Е. Эйзнер

Ввиду того что до сих пор не существует теории константы k'' в уравнении для концентрационной зависимости относительной вязкости растворов полимеров

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] - k''[\eta]^2 c + \cdots, \tag{1}$$

де c — концентрация раствора, $[\eta]$ — характеристическая, а η_r — относительная вязкости, работа [1], претендующая на теоретическое истолкование этой величины, может привлечь внимание лиц, занимающихся изучением растворов полимеров. В этой работе получено соотношение

$$\Phi = 9{,}347 \cdot 10^{20} \left(\frac{1}{k''}\right)^{1/2}, \tag{2}$$

язывающее k'' с константой Φ в уравнении для характеристической вязкости растворов полимеров

$$[\eta] = \Phi \frac{\overline{(r^2)}^{3/2}}{M} \tag{3}$$

$\overline{r^2}$ — средний квадрат расстояния между концами цепи, M — молекулярный вес).

Между тем работа [1] неверна.

Во-первых, ее авторы исходят из формулы

$$\varphi_{12} = x_1 \varphi_1 + x_2 \varphi_2 \tag{4}$$

я текучести φ_{12} раствора, в которой x и φ — соответственно объемные доли и текучести растворителя 1 и полимера 2 (т. е. $x_2 \sim (r^2)^{3/2} M^{-1} c$), и в дальнейшем запиются вычислением φ_2, рассматривая, таким образом, поведение лишь одной отдельно ятой макромолекулы в растворе и никак не учитывая гидродинамического взаимодействия ее с остальными макромолекулами. Величина k'' получается, далее, из рассмотрения второго члена в разложении логарифма относительной текучести раствора в ряд по степеням малой величины $x_2 \sim c$. Правда, в работе содержится указание на зависимость стандартной молярной свободной энергии активации, входящей в выражение для φ_2 от концентрации раствора (эта зависимость описывается величинами ε_2 и в формуле (8) работы [1]). Однако такой учет только термодинамического взаимодействия макромолекул является при рассмотрении гидродинамических свойств раствора недостаточным. Кроме того, в результате ряда сделанных в работе [1] предположений, которые сейчас можно не обсуждать, выведенное авторами соотношение (1) называется не зависящим от величин ε_2 и ε_{12}. Для правильного и полного учета концентрационной зависимости вязкости раствора полимера нужно было бы с самого начала добавить к правой части формулы (4) член, пропорциональный x_2^2, физический смысл которого заключается в учете изменения вклада одной макромолекулы в текучесть раствора вследствие искажения потока растворителя в окрестности этой макромолекулы, присутствующей в растворе, другой макромолекулой.

Во-вторых, в [1] содержится элементарная математическая ошибка. Подставляя формулу $\eta_r = 1/\varphi_r = \varphi_1^1 / \varphi_{12}$ ($\varphi_1^1 = \varphi_1$ при $x_2 = 0$) выражения для φ_1^1 и φ_{12} [они содержатся в статье [1] между формулами (10) и (11)], следовало бы получить

$$\eta_r = \frac{e^{x_2 \gamma / RT}}{1 - x_2 [1 - W(p) F(y)]}, \tag{5}$$

где R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, а величины γ, $W(p)$ и $F(y)$ связаны с параметрами макромолекулы и не зависят от x_2, откуда, считая $x_2[1 - W(p)F(y)] \ll 1$, получаем

$$\frac{\ln \eta_r}{x_2} = \left[\frac{\gamma}{RT} + 1 - W(p)F(y)\right] + \frac{[1 - W(p)F(y)]^2}{2} x_2 + \cdots,$$

т. е.

$$k'' \sim -[1 - W(p)F(y)]^2. \tag{6}$$

В работе [1] уравнение (5) заменено приближенным

$$\eta_r = e^{x_2\gamma/RT}\{1 + x_2[1 - W(p)F(y)]\}$$

(уравнение (11) в [1]). Такая замена справедлива лишь в том случае, когда разложение правой части формулы (5) по степеням x_2 ограничивается линейным членом. Поэтому авторы работы [1] получили неверный второй член в разложении $(\ln\eta_r)/x_2$ по степеням x_2. Полученное ими значение k'' (уравнение (14) в [1]) отличается знаком от значения (6), непосредственно следующего из уравнения (5). Опыт, как известно, дает положительные значения k'', однако, как следует из изложенного, теория, развитая в [1], в действительности приводит к отрицательным значениям k''.

Академия наук СССР
Институт высокомолекулярных соединений

Поступила
9.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. H. L. Bhatnagar, A. B. Biswas, M. K. Gharpurey, J. Chem. Phys., 28, 88, 1958.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 4

О ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЯХ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ И МЕТОДЕ ИОННОГО УДАРА

(По поводу ответа Ф. В. Лампа и Ф. Г. Филда [1])

В. Л. Тальрозе и Е. Л. Франкевич

Исследователи, работающие в области масс-спектроскопии, еще в 20-х и 30-х го-ах наблюдали при работе с водородсодержащими веществами отдельные случаи обра-ования в ионном источнике масс-спектрометра вторичных ионов, «утяжеленных» о сравнению с соответствующими первичными молекулярными ионами на один атом одорода (H_3^+ в водороде [2]; H_3O^+ в воде [3]; N_2H^+ и COH^+ в смесях азота и CO с во-одом [4]). В результате работы одного из авторов совместно с А. К. Любимовой [5] которой, в частности, был открыт устойчивый ион CH_5^+, и последовавшей серии ра-от советских исследователей и двух групп американских исследователей (Стивенсон Шисслер; Филд, Франклин и Лампа) было изучено большое число ионно-молекуляр-ых реакций в газовой фазе. При этом в результате наших исследований было установ-ено, что переход как протона, так и атома водорода при столкновении иона с моле-улой происходит с очень большими сечениями и не требует энергии активации, если еакция экзотермична или термонейтральна.

Сводку по части изученных нами процессов (28 из 70) можно найти, например, [6].

Аналогичный результат был получен американскими исследователями для пере-ода атомов H, а также для переходов с разрывом C—C связей [7, 8]. При этом амери-анские исследователи сосредоточили основное внимание на измерении сечений соот-етствующих ионно-молекулярных реакций, а авторы данной статьи на тех термохими-еских данных, которые можно извлечь из наблюдений ионно-молекулярных реакций.

В самом деле, обнаружение ионно-молекулярной реакции даже при наибольших авлениях, которые можно было иметь в ионном источнике масс-спектрометра (10^{-4}—$^{-3}$ *мм* рт. ст.), и при достижимой чувствительности масс-спектрометра означает, о энергия активации реакции не превосходит 1—2 *ккал/моль*, и с этой точностью мож-утверждать, что реакция либо экзотермична, либо термонейтральна. В этом сходимся к мы, так и американские исследователи.

Мы, однако, позволили себе пойти дальше и, опираясь на то, что все исследован-ые нами заведомо экзотермичные процессы оказались обнаружимыми, выдвинули сле-ующий критерий: «Если реакция перехода атома H или протона не обнаружима, это начает, что она эндотермична». Совмещение этого критерия с высказанным выше евидным утверждением об экзотермичности или термонейтральности обнаружимой акции и легло в основу предложенного нами метода оценки сродства молекул к про-ну и энергий связи водорода в молекулах [9].

Именно к названному критерию и относится первое из двух возражений, выдви-емых Лампом и Филдом. В связи с этим следует еще раз подчеркнуть, что этот крите-й всегда выдвигался нами как эмпирический: среди 50 заведомо экзоэнергетических акций перехода протона и атома H нам пока не удалось обнаружить реакций, которые наблюдались бы при достаточном повышении давления компонентов в ионном источ-ке*.

Надо сказать, что в своем сообщении [10] Ламп и Филд вполне последовательно ьзовались этим отвергаемым ими ныне критерием, однако без учета возможности ехода, наряду с атомом H, также и протона**. Один из экспериментальных резуль-тов, на который они при этом опирались, состоит в необнаружении ими иона CD_4H^+ и ионизации смеси CD_4—H_2. Именно этот результат они и выдвигают ныне как при-о не идущей, хотя и заведомо экзоэнергетической реакции $CD_4 + H_2^+ = CD_4H^+ + H$. своем письме редактору [11], на которое ссылаются Ламп и Филд [1], мы основы-и наши возражения на том, что процесс $CH_4 + H^+_2 = CH^+_5 + H$ нами обнаружен. дтверждающий это экспериментальный материал (которого, по мнению наших оп-

---

* В ряде случаев оказывается весьма полезным увеличивать время жизни иона бласти реакции совместным воздействием объемного заряда и магнитного поля [5]. кной при работе с повышенным давлением в ионном источнике является также окая дифференциальность откачки источника и анализатора.

** Этому были посвящены критические замечания в нашем письме Редактору Жур-а Американского химического общества [11], которыми вызвано появление статьи мпа и Филда [1].

понентов, мы «не представили») содержится в работе [12], возможно, еще не известной Филду и Лампу.

Мы сочли также полезным проделать опыты со смесью $CD_4 + H_2$, поскольку, действительно, образование иона CD_4H^+ являлось бы наиболее убедительным, ибо масса 21 практически свободна от любых «фоновых» помех. Результаты этих опытов приведены в таблице и показывают рост отношения интенсивности линии $21 - I_{21}$ к интенсивности линии $20 - I_{20}$ с давлением водорода, что служит свидетельством в пользу образования иона CD_4H^+ (одновременно можно видеть уже привычное образование CD_5^+ — рост I_{22}/I_{20} из-за ранее открытого нами процесса $CD_4^+ + CD_4 = CD_5^+ + CD$; этот рост — в нижней части таблицы — объясняется некоторым ростом давления CD из-за постепенного отклонения от молекулярного натекания).

Давление CD_4 в напускном объеме, *мм* рт. ст.	Давление H_2 в напускном объеме, *мм* рт. ст.	Показания ионизационного манометра, проградуированного по метану, в области ионного источника, *мм* рт. ст.	I_{20}, деления шкалы	I_{21}, деления шкалы	I_{22}, деления шкалы	$\frac{I_{22}}{I_{20}} \cdot 100$	$\frac{I_{21}}{I_{20}} \cdot 100$
0,1	0,0	$5 \cdot 10^{-5}$	1035	13,2	4,7	0,45	1,27
0,3	0,0	—	3580	45,5	38	1,05	1,27
0,5	0,0	—	6950	90,0	100	1,45	1,30
0,7	0,0	—	10500	136	178	1,70	1,30
0,7	0,2	$2,5 \cdot 10^{-4}$	9850	128	160	1,63	1,30
0,7	0,6	—	12200	173	208	1,70	1,42
0,7	1,2	—	12900	191	258	2,0	1,48
0,7	1,9	—	12100	196	295	2,45	1,62
0,7	2,3	$8 \cdot 10^{-4}$	10300	172	283	2,75	1,67

С этими данными, как легко видеть, расходятся результаты аналогичных опытов Лампа и Филда, приведенные в табл. III их публикации [1]. Не имея исчерпывающих данных об условиях опытов в масс-спектрометре, которым пользовались Лампп и Филд, мы можем лишь произвольно предполагать, что причиной необнаружения ими иона CD_4H^+ могла являться недостаточная дифференциальная откачка масс-спектрометра, в результате чего при повышении давления H_2 в анализаторе могло бы, например, происходить рассеяние (или, может быть, диссоциация по Н. Н. Туницкому [13]) CD_4H^+ в несколько иной степени, нежели рассеяние CD_4^+. Грубая оценка сечения образования иона CD_4H^+, если ион в основном образуется у нас в результате реакции $H_2^+ + CD_4$, дает величину порядка 10^{-16} *см*^{2}, если же образование идет в основном по реакции $H_2 + CD_4^+$, то рассчитанное сечение будет в 3—4 раза меньше.

Что касается табл. I и II, приводимых Лампом и Филдом [1], то помехи, вносимые в эти опыты фоновой водой, вряд ли позволяют делать из них надежные выводы.

Так обстоит дело с примером Лампа и Филда, который должен был, по мысли этих авторов, быть исключением из выдвинутого нами эмпирического правила. Это не означает, однако, что из него в принципе не может быть исключений, поскольку, мы подчеркиваем, наш критерий является чисто эмпирическим, хотя и основанным на большом опытном материале. К таким исключениям мы, естественно, не относим случай, когда у ионно-молекулярной реакции могут быть два экзотермических пути, поскольку при работе по методу ионного удара мы всегда проверяем, не пошла ли реакция «в другой возможный продукт».

Интересным вопросом, заслуживающим отдельного рассмотрения, поставленным недавно Д. П. Стивенсоном в частном сообщении авторам, является вопрос о том, может ли в качестве конкурирующего пути для реакции перехода водорода рассматриваться процесс перезарядки, которым Д. П. Стивенсон предлагает, в частности, объяснить необнаружение им перехода протона в реакциях $Kr + H_2^+$ и $Ar + CH_4^+$.

Следует подчеркнуть, что развитые нами положения о большой скорости ионно-молекулярных реакций и выдвинутые при этом критерии относились только к реакциям перехода атомов Н и протонов. Ионно-молекулярные реакции других типов могут оказаться требующими энергии активации. Так, по М. Т. Дмитриеву и С. Я. Пшежецкому [14], реакция $N_2^+ + O_2 = NO^+ + NO$ требует энергии активации примерно 7,5 *ккал/моль*. Действительно, нам не удалось обнаружить эту заведомо экзотермичную реакцию ($q = 129$ *ккал/моль*) в условиях ионного источника.

С другой стороны, следует обратить внимание на недавнее прямое наблюдение Филдом и Лампом [15] в ионном источнике масс-спектрометра еще одного важного ионно-молекулярного процесса — перехода гидридного иона H^-, происходящего, следовательно, также без энергии активации. Можно заключить, таким образом, что для перехода водорода при ионно-молекулярных реакциях в газовой фазе «безбарьерность» является, действительно, очень общим явлением, независимо от того, происходит ли переход в виде протона, атома или гидридного иона.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
16. I. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. F. W. Lampe, F. H. Field, Журн. физ. химии, 33, 732, 1959.
2. H. D. Smyth, Rev. Mod. Phys. 3, 347, 1931.
3. M. M. Mann, A. D. Hustrulid, J. T. Tate, Phys. Rev., 58, 340, 1940.
4. Кондратьев В. Н. и Эльтентон Д., Отчет НА 1/152 ИХФ АН СССР, 1936. G. C. Eltenton, Nature, 141, 975, 1938.
5. В. Л. Тальрозе и А. К. Любимова, Докл. АН СССР; № 5, 86, 1952.
6. В. Л. Тальрозе и Е. Л. Франкевич, Труды 1 Всесоюзн. совещания по радиац. химии, 1957, М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 13.
7. D. O. Schissler, D. P. Stevenson, J. Chem. Phys., 24, 926, 1956.
8. F. H. Field, J. L. Franklin, F. W. Lampe, J. Amer. Chem. Soc., 79, 2419, 1957.
9. В. Л. Тальрозе и Е. Л. Франкевич. Докл. АН СССР, 111, 376, 1956.
0. F. W. Lampe, F. H. Field, J. Amer. Chem. Soc., 79, 4244, 1957.
1. В. Л. Тальрозе и Е. Л. Франкевич, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2344, 1958.
2. Е. Л. Франкевич и В. Л. Тальрозе, Докл. АН СССР, 1174, 119, 1958.
3. В. М. Колотыркин, М. В. Тихомиров, Н. Н. Туницкий, Докл. АН СССР, 92, 1193, 1953.
4. М. Т. Дмитриев, С. Я. Пшежецкий, Сб. «Действие ионизир. излучений на орг. и неорг. системы», Изд. АН СССР, М., стр. 145, 1958.
5. F. H. Field, F. W. Lampe, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5587, 1958.

СОДЕРЖАНИЕ

Ф. Ф. Чешко. Об амфотерности бензольного кольца. I. 74
В. И. Алексеенко и И. У. Мишустин. Изучение совместимости трехкомпонентных смесей полимеров 75
А. М. Маркевич, И. И. Тамм и Ю. Н. Рябинин. Роль закалки в реакции синтеза окиси азота. II. 76
В. И. Смирнова и Б. Ф. Ормонт. Об определении поверхностного натяжения при высоких температурах методами висящей и натекающей капли 77
А. А. Алчуджан и М. А. Мантикян. Исследование смешанных адсорбционных катализаторов гидрирования. I. 78
Е. Н. Пицхелаури и В. В. Ястребов. Физико-химия концентрированного озона. V. 79
Г. Л. Слонимский и Г. П. Другова. О механо-химических явлениях в полимерах. III. 79
Ф. И. Бусол. Кинетика восстановления паров ZrJ_4 металлическим цирконием 7
В. Н. Толмачев, Г. Г. Ломакина и Л. А. Штучкина. Спектрофотометрическое исследование реакции взаимодействия 1-8-диокси-2-(2'-оксиазобензол)-3,6-нафталин-дисульфоната натрия с ионами цинка . . 8
А. Н. Киргинцев. Влияние флуктуаций на коэффициент активности бинарных неэлектролитов вдали от критической температуры растворения 8
З. С. Друтман. Физико-химический анализ систем, образованных спиртами с органическими кислотами. II 8
С. Л. Киперман и А. А. Баландин. Энергия связи поверхности металлических катализаторов с водородом и дейтерием 8
С. Я. Магарик и Б. Н. Цветков. Оптическая анизотропия полиметилметакрилата, поли-*п-трет*-бутилфенилметакрилата и их сополимеров 8
А. Н. Борисевич и С. Н. Мискиджьян. Исследование константы электролитической диссоциации роданистоводородного аллилортотолуидина в водно-спиртовых растворителях 8
Т. П. Биринцева и Б. Н. Кабанов. Исследование адсорбции анионов на платине методом переменного тока 8
Г. А. Мартинюк и А. И. Шлыгин. О механизме гидрирования нитробензола в присутствии жидкой фазы 8
А. Т. Давыдов и Ю. А. Толмачева. Исследование динамики ионного обмена на сульфоугле 8
И. И. Иоффе, Я. С. Левин и И. Г. Кронич. Исследования в области кинетики и механизма парофазного окисления ароматических углеводородов. VII. 3
Д. П. Добычин и Ц. М. Клибанова. Модельное изучение регенерации алюмосиликатных катализаторов крекинга. I. . . . . .
Д. Г. Кнорре, Л. Г. Чучукина и Н. М. Эмануэль. О явлении критической концентрации $Cu(C_{17}H_{55}COO)_2$ в реакции катализированного окисления *н*-декана . . . . . .
А. И. Гуревич и Ю. Н. Шейнкер. О таутомерии некоторых производных гетероциклических соединений. VIII . . . . . .
Е. А. Матерова, В. В. Моисеев и С. П. Шмитт-Фогелевич. Сравнительное исследование электродных и обменных свойств стеклянного электрода с применением радиоактивных индикаторов. I. . . .
А. В. Воронов. О приближенном решении некоторых уравнений высших степеней, возникающих при расчете химических равновесий. II. . . .
В. Э. Паст и З. А. Иофа. Определение емкости ртутного катода по спаду потенциала после выключения поляризующего тока . . . . .
И. П. Бударов. Уравнение для скорости испарения жидкостей в условиях вынужденной конвекции . . . . . .
М. А. Калико, Ю. С. Никитин и Т. В. Федотова. Влияние условий приготовления гидрогелей окиси кремния и окиси алюминия на структуру и активность смешанных алюмосиликатных катализаторов

А. И. Левин и В. И. Фаличева. О механизме торможения коррозии наложенным извне током и совместном разряде ионов цинка и водорода 930
О. П. Федосеева, Е. П. Чернева и Н. Н. Туницкий. Исследование кинетики ионообменной сорбции. II 936

Методы и техника физико-химического исследования

Э. Э. Финкель и К. В. Чмутов. Применение проточного счетчика для измерения влагопроницаемости пленок из синтетических материалов при помощи воды, меченной тритием 943

Дискуссия

Я. И. Турьян. Кислородное перенапряжение на никелевом аноде 948
Ю. Е. Эйзнер. По поводу статьи Бхатнагара, Бисваса и Гарнури о теории концентрационной зависимости вязкости растворов полимеров 953
В. Л. Тальрозе и Е. Л. Франкевич. О ионно-молекулярных реакциях в газовой фазе и методе ионного удара 955

CONTENTS

F. F. Cheshko. On the Amphoteric Properties of the Benzene Ring. I . . . 745
V. I. Alekseenko and I. U. Mishustin. A Study on the Compatibility of Tri-Component Polymer Mixtures 757
A. M. Markevich, I. I. Tamm and Yu. N. Ryabinin. The Part Played by Quenching in the Synthesis of Nitrogen Oxide. II 764
V. I. Smirnova and B. F. Ormont. Determination of the Surface Tension of Substances at High Temperatures by Means of the Pendant and Creeping Drop Methods 771
A. A. Alchudzhan and M. A. Mantikyan. Studies of Mixed Hydrogenating Adsorption Catalysts. I. 780
N. Pitskhelauri and V. V. Yastrebov. The Physical Chemistry of Concentrated Ozone 790
L. Slonimskiĭ, G. P. Drugova. On Mechano-Chemical Phenomena in Polymers. III. 793
I. Busol. Kinetics of the Reduction of ZrI_4 Vapors by Metallic Zirconium 799
N. Tolmachev, G. G. Lomakina, L. A. Shtuchkina. A Spectrophotometric Study of the Interaction of Sodium-1.3-Dioxy-2-(2′-oxyazobenzene)-3.6-naphthylenedisulfonate and Zinc Ions 808
N. Kirgintsev. The Effect of Fluctuations on the Activity Coefficient of Binary Non-Electrolytes Far from the Critical Solution Temperatures . . . 813
S. Drutman. Physico-Chemical Analysis of Systems Formed by Alcohols and Organic Acids 822
L. Kiperman and A. A. Balandin. The Energy of the Bond of a Metal Catalyst Surface with Hydrogen and Deuterium 828
Ya. Magarik, V. N. Tsvetkov. The Optical Anisotropy of Polymethylmethacrylate and Their Copolymers 835
N. Borisevich and S. P. Miskidzh'yan. Investigation of the Constant of Electrolytic Dissociation of Allyl-*o*-toluidine Thiocyanate in Water, Water-Alcohol Solvents and in Pure Alcohol 840
P. Birintseva, B. N. Kabanov. A Study of Anion Adsorption on Platinum by the Alternating Current Method 844
M. Martinyuk and A. I. Shlygin. On the Mechanism of Hydrogenation of Nitrobenzene in the Presence of a Liquid Phase 852
T. Davydov, Yu. A. Tolmacheva. A Study of the Dynamics of Ion Exchange on Sulfocarbon 858
I. Ioffe, Ya. S. Levin and I. G. Kronich. Studies in the Kinetics and Mechanism of the Vapor Phase Oxidation of Hydrocarbons. VII 863
P. Dobychin and Ts. M. Klibanova. Model Studies on the Regeneration of Aluminosilicate Cracking Catalysts. I 869
G. Knorre, L. G. Chuchukina and N. M. Emanuel'. On the Critical Concentration Phenomenon of $Cu(C_{17}H_{35}COO)_2$ in the Catalytic Oxidation on *n*-Decane 877
I. Gurevich and Yu. N. Sheinker. Tautomerism of Some Heterocyclic Derivatives. VIII 883
A. Materova, V. V. Moiseev and S. P. Shmitt-Fogelevich. Comparative Study of the Electrodic and Exchange Properties of the Glass Electrode with the Aid of Radioactive Indicators. I 893

A. V. Voronov. On the Approximate Solution of Some Higher Order Equations Arising in Chemical Equilibrium Calculations. II. 903
V. E. Past and Z. A. Iofa. Determination of the Capacity of the Mercury Cathode from the Fall in Potential after Shutting Off the Polarization Current. 913
I. P. Budarov. An Equation for the Rate of Vaporization of Liquids under Conditions of Forced Convection 920
M. A. Kaliko, Yu. S. Nikitin and T. V. Fedotova. The Effect of the Conditions of Preparation of Silica and Alumina Hydrogels on the Structure and Activity of Mixed Aluminosilicate Catalysts 922
A. I. Levin and V. I. Falicheva. On the Mechanism of Retardation of Corrosion by the Application of External Current and the Concurrent Discharge of Zinc and Hydrogen Ions 930
O. P. Fedoseeva, E. P. Cherneva and N. N. Tunitskiĭ. Studies in the Kinetics of Ion Exchange Sorption. II. 936

Experimental Methods and Techniques

E. E. Finkel' and K. V. Chmutov. The Application of a Flow Counter for Measuring the Moisture Permeability of Films from Synthetic Materials with the Aid of Tritium Labelled Water 943

Discussion

Ya. I. Turyan. Oxygen Overvoltage on a Nickel Anode 948
Yu. E. Eizner. On the Paper by Bhatinagar, Biswas and Gharpurey Concerning the Theory of the Dependence of the Viscosity of Polymer Solutions on Concentration 953
V. L. Tal'roze and E. L. Frankevich. On Ionic-Molecular Reactions in the Gaseous Phase and the Ion Impact Method (Concerning the Reply of F. V. Lampe and F. G. Field) 955

Технический редактор *Н. А. Колгурина*

5112 Подписано к печати 20/IV 1959 г. Печ. л. 18,49+1 вкл. Уч.-изд. л. 20,6
мат бумаги 70×108¹/₁₆ Бум. л. 6³/₄ Зак. 1458 Тираж 3575 экз.

типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

22 руб. 50 коп.

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

Контора «Академкнига»

ИМЕЮТСЯ В ПРОДАЖЕ:

Гольданский В., Лейкин Е. **Превращения атомных ядер.** 1958. 424 стр. 12 р.

Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы. 1958. 416 стр. 20 р.

Изотопы и излучения в химии. Труды Всесоюзной научно-технической конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке (4—12 апреля 1957 г.). 1958. 380 стр. 21 р.

Кедров Б. и Ченцова Т. **Браунер—сподвижник Менделеева.** К 100-летию со дня рождения Б. Браунера. 1955. 127 стр. 4 вкл. 5 р. 75 к.

Клаус К. К. **Избранные труды по химии платиновых металлов.** 1954. 302 стр. 13 р. 30 к.

Академик Сергей Васильевич Лебедев. К 80-летию со дня рождения. 1954. 264 стр. с илл. 17 р.

Марковников В. В. **Избранные труды.** (Серия «Классики науки»). 1955. 925 стр. 35 р.

Назаров И. Н. **Химия стероидных гормонов.** 1955. 752 стр. 49 р.

Пархоменко В. Е. **Д. И. Менделеев и русское нефтяное дело.** 1957. 267 стр. 18 р.

Труды Первого Всесоюзного совещания по радиационной химии. (25—3 марта 1957). 1958. 330 стр. 15 р. 70 к.

Тексты докладов и выступлений, посвященных первичным актам пр радиолизе, радиационно-электрохимическим процессам, действи излучения на водные растворы, простые органические системы полимеры.

Чугаев Л. А. **Избранные труды.** Том II. 1955. 566 стр. 30 р. 70 к

В том включены исследования по органической химии и оптическо активности органических соединений.

Книги продаются в магазинах «Академкнига»
Для получения книг почтой
заказы направлять в контору «Академкнига»

Москва, К—12, ул. Куйбышева, 8
Отдел «Книга — почтой»

или в ближайший магазин «Академкнига» по адресу:

Москва, ул. Горького, 6 (магазин № 1); Москва, 1-й Акад мический проезд, 55/5 (магазин № 2); Ленинград, Литейны проспект, 57; Свердловск, ул. Белинского, 71-в; Кие ул. Ленина, 42; Алма-Ата, ул. Фурманова, 129; Ташкен ул. К. Маркса, 29, Баку, ул. Джапаридзе, 13; Харьков, Горя новский пер., 4/6.